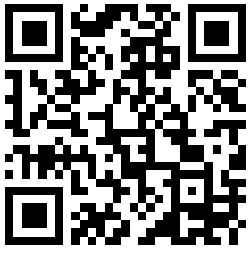
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Digitized by Google

Chem. Lib.
QD
1
.Z52

Digitized by Google

Digitized by Google

Chem. Lib.
QD
1
.Z52

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT

für

Elektrochemie

und

angewandte physikalische Chemie.

Herausgegeben

im Auftrage der

Deutschen Bunsen-Gesellschaft

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von

Erich Müller

Dresden

---

35. Jahrgang 1929.

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN.

Digitized by Google

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig

Digitized by Google

FEB 1 5 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg

von

Erich Müller-Dresden

Bd. **35.** Nr. 1 | **Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin** | Januar 1929 (S. 1—60)

Von der **„Zeitschrift für Elektrochemie"** erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Nr. 1 **Zeitschrift für Elektrochemie** XXXV. Jahrg.

Inhalt des ersten Heftes

Hauptversammlung, 34. Ankündigung 1
Alfred Coehn zum 65. Geburtstag. Von G. Jung ... 1
Befreiung der Luft von Kohlensäure durch elektrolytische Überführung. Von Erich Müller, Hans Markert und Fr. Heinrich 3
Die Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit. Von W. Perschke .. 13
Die Beziehung zwischen der spezifischen Drehung und dem Brechungsexponenten einer Lösung. Von W. Perschke 17
Eine elektrolytische Methode zur Analyse von Nitraten. Von Mark Rabinowitsch und A. S. Fokin ... 18
Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften insbesondere von Metallen. Von G. Tammann 21
Berechnung der integralen und differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl und der Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung. Von E. Lange und J. Monheim 29
System: o-Kresol-Methylalkohol-Wasser. Von Géza von Szelényi 33
Die elektrolytische Oxydation des Methylalkohols in alkalischer Lösung. Von S. Tanaka 38
Der Reaktionsmechanismus beim Schwefelsäurekontaktprozeß und die Wirkungsweise der Aktivatoren. Von B. Neumann 42
Zum Problem der Bestimmung des Reifungskeimsilbers in photographischen Emulsionen. Von Heinz Kieser 51
Über Phasenregel und Eulerschen Kantensatz. Von Otto Rüdel 54
Zeitschriftenschau 54
Bücherschau 57
Nachrichtenteil (Versammlungen und Versammlungsberichte, Hochschul- und Personalnachrichten u. a. Vereinsnachrichten) 59

Sachen

Brechungsexponent einer Lösung, Beziehung zur spezifischen Drehung, Perschke 17
Bücherschau 57
Coehn, Alfred, zum 65. Geburtstag, Jung 1
Drehung, spezifische, Beziehung zum Brechungsexponenten einer Lösung, Perschke 17
Elektroanalyse der Nitrate, Rabinowitsch und Fokin 18
Emulsionen, photographische, Bestimmung des Reifungskeimsilbers, Kieser 51
Eulerscher Kantensatz und Phasenregel, Rüdel 54
Flüssigkeit, Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer, Perschke 13
Hauptversammlung, 34., Ankündigung 1
Hochschul- und Personalnachrichten 59
Kaltbearbeitung, Einfluß auf die chemischen Eigenschaften, Tammann 21
Kohlensäure, Befreiung der Luft von, durch elektrische Überführung, E. Müller, Markert und Heinrich 3
Kontaktprozeß der Schwefelsäurebildung, Neumann 42
o-Kresol-Methylalkohol-Wasser, System, Szelényi .. 33
Lösungswärmen des KCl, Berechnung, Lange und Monheim 29
Luft, Befreiung von Kohlensäure durch elektrische Überführung, E. Müller, Markert und Heinrich 3
Metalle, Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Eigenschaften der, Tammann 21
Methylalkohol, elektrolytische Oxydation, Tanaka .. 38
Methylalkohol, im System mit o-Kresol und Wasser, Szelényi 33
Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung, Lange und Monheim 29
Nachrichtenteil 59
Nitrate, elektrolytische Methode zu ihrer Analyse, Rabinowitsch und Fokin 18
Oxydation, elektrolytische von Methylalkohol, Tanaka 38
Phasenregel und Eulerscher Kantensatz, Rüdel 54
Photographische Emulsionen, Bestimmung des Reifungskeimsilbers, Kieser 51
Physikalische Konstanten, Beziehungen zwischen den, einer Flüssigkeit, Perschke 13
Reifungskeimsilber, Bestimmung in photographischen Emulsionen, Kieser 51
Schwefelsäure-Kontaktprozeß, Reaktionsmechanismus, Neumann 42
Verdünnungswärmen des KCl, Berechnung, Lange und Monheim 29
Vereinsnachrichten 59
Versammlungsberichte 59
Zeitschriftenschau 54

Personen

Fokin, A. S., s. Mark Rabinowitsch
Heinich, Fr., s. Erich Müller
Jung, G., Alfred Coehn zum 65. Geburtstag 1
Kieser, Heinz, Problem der Bestimmung des Reifungskeimsilbers in photographischen Emulsionen 51
Lange, E. und J. Monheim, Berechnung der integralen und differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl und der Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung 29
Markert, Hans, s. Erich Müller
Monheim, J., s. E. Lange
Müller, Erich, Hans Markert und Fr. Heinrich, Befreiung der Luft von Kohlensäure durch elektrolytische Überführung 3
Neumann, B., Reaktionsmechanismus beim Schwefelsäurekontaktprozeß und die Wirkungsweise der Aktivatoren 42
Perschke, W., Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit 13
Perschke, W., Beziehung zwischen der spezifischen Drehung und dem Brechungsexponenten einer Lösung 17
Rabinowitsch, Mark und A. S. Fokin, Elektrolytische Methode zur Analyse von Nitraten 18
Rüdel, Otto, Phasenregel und Eulerscher Kantensatz 54
v. Szelényi, Géza, System: o-Kresol-Methylalkohol-Wasser 33
Tammann, G., Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften insbesondere von Metallen 21
Tanaka, S., Elektrolytische Oxydation des Methylalkohols in alkalischer Lösung 38

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Januar 1929. Nr. 1 (S. 1—60).

Hauptversammlung.

Die diesjährige 34. Hauptversammlung findet vom 9. bis 12. Mai 1929 in **Berlin** statt.

Als Hauptthema wurde gewählt:

„Heterogene Katalyse".

Vorbereitet von Herrn M. Polanyi, Berlin.

Anmeldungen zu Vorträgen werden rechtzeitig an die Geschäftsstelle erbeten. Die Vortragenden sind gehalten, spätestens 6 Wochen vor der Versammlung ein kurzes Referat ihres Vortrages einzureichen.

Zum Vortrag werden nur diejenigen Mitglieder zugelassen, die diese Bedingung erfüllt haben. Es ist wiederum beabsichtigt, diese Referate im Druck sämtlichen Teilnehmern an der Hauptversammlung vorher zuzustellen, damit dieselben über den Inhalt der einzelnen Vorträge unterrichtet sind.

Es ist erwünscht, daß auch nicht besonders aufgeforderte Herren zu dem Hauptverhandlungsthema in den anschließenden Vorträgen sprechen.

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

ALFRED COEHN ZUM 65. GEBURTSTAG.

Als Viktor Meyer im Jahre 1885 Zürich verließ, schrieben die Hörer dem Scheidenden: „Ein Denkmal haben Sie, Herr Professor, sich hier gesetzt, dauernder als Stein und Erz, und das Andenken an Sie, das von so warmer Dankbarkeit getragen wird, werden Ihre Schüler mit hinaustragen, ein jeder in seine Heimat . . ." Diese von tiefster Verehrung für den nach Göttingen berufenen Meister zeugende Adresse hat Alfred Coehn verfaßt, der damals in Zürich studierte. Für seine Dankbarkeit, die gewiß der schönste Lohn für die Arbeit des Forschers und Lehrers ist, fand der Schüler herzliche Worte — glücklich, wem es wie Alfred Coehn vergönnt ist, vom Lehrer Empfangenes der jüngeren Generation weiterzugeben und damit selbst neue Liebe und Verehrung zu ernten. Sie zu bezeugen bietet uns der 65. Geburtstag die willkommene Gelegenheit. Und wie die Adresse an Viktor Meyer nicht allein dem Lehrer gilt, sondern „— mögen Sie uns dies Wort nicht verargen — auch einem Freunde, der es verstand, die Scheu vor dem Forscher in uns zu besiegen, einem Freund, der es uns leicht machte, ihm mit [illegible] Frage zu nahen," so möchten nun wir [illegible] r Professor, dieses Wort zurufen.

[illegible] n mächtig aufblühende Elektro- [illegible] erte Ihren ersten Arbeiten Themen in Hülle und Fülle. Das technisch wichtige Problem, die Verbrennung der Kohle elektromotorisch wirksam zu machen, lud zur Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Kohlenstoffs ein. Die Schwierigkeit, die Metalle Calcium, Strontium und Baryum gewichtsanalytisch nebeneinander zu bestimmen, bot Ihnen die Veranlassung zur Ausarbeitung einer elektroanalytischen Trennung mit Hilfe von Quecksilberelektroden. Ähnlich wie in diesem Fall das Quecksilber erwiesen sich auch andere Metalle geeignet, wasserzersetzende Metalle vor dem Angriff des Lösungsmittels zu schützen. Das gab die Möglichkeit zur elektrolytischen Darstellung von Legierungen, z. B. aus Nickel und Magnesium. Ihre Messungen der Überspannung des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen lehrten, daß es sich nicht um eine Verzögerung der Bläschenbildung des entladenen Wasserstoffs, sondern um eine Verzögerung der Entladung selbst handelt. Die Sauerstoffentwicklung erwies sich in ganz anderer Reihenfolge als die Wasserstoffentwicklung vom Elektrodenmaterial abhängig. Untersuchungen über das Ammoniumamalgam, die elektrolytische Reduktion des Acetylens und der Kohlensäure, die Passivität des Goldes, die Reaktion des Blutes und viele andere vervoll-

Digitized by Google

ständigen die bunte Reihe Ihrer elektrochemischen Arbeiten.

Schon früh gelangen Ihnen die ersten eigenen Schritte auf bisher wenig begangenen Pfaden wissenschaftlichen Neulands. Die elektrische Wanderung der Kolloide wies Sie auf die Probleme der elektrischen Eigenschaften von Phasengrenzen. Die erste Frucht dieser Beschäftigung war die Deutung der von Braun entdeckten Elektrostenolyse und die Klarstellung der Bedingungen, unter denen sie eintritt. Bedeutsamer war die andere Frucht. Die Entstehung des Volta-Effekts bei Berührung von Metallen mit Elektrolytlösungen hatte Nernst anschaulich gedeutet und der quantitativen Berechnung zugänglich gemacht. Dagegen blieb die seit dem Altertum bekannte Elektrizitätserregung durch Reibung und Berührung dielektrischer Körper ein Rätsel. Vor der Inangriffnahme der quantitativen Seite des Problems, vor dem Versuch einer Vorhersage über die Größe der Aufladung, schien es Ihnen zur Gewinnung eines Einblicks in den Mechanismus der Aufladung geboten, die qualitative Seite in Angriff zu nehmen, also den Sinn der Aufladung mit anderen Eigenschaften eines Körperpaares zu verknüpfen. Das vorhandene und durch eigene Beobachtungen erweiterte Versuchsmaterial führte Sie so zur Entdeckung des Ladungsgesetzes der Dielektrika: Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen kleinerer Dielektrizitätskonstanten. Dieser einfache, in allen späteren Untersuchungen — soweit es sich um Berührung von Nichtleitern handelt — wieder bestätigte Satz mochte zu Deutungsversuchen herausfordern. Sie unterlagen nicht der Versuchung, vor der Sie Ihre Schüler immer erneut warnten, gute experimentelle Arbeiten durch unsichere Spekulationen zu verwässern. Die Befragung der Natur durch das Experiment schien Ihnen der richtige Weg. „Es wird schon der Geist, der in der Materie schläft, mit der Zeit erwachen oder erweckt werden." Als die Versuche auf Systeme flüssiges Dielektrikum/festes Dielektrikum ausgedehnt wurden, fand das Ladungsgesetz erneut Bestätigung, so daß die Messung des Ladungssinns flüssiger Nichtleiter in dielektrischen Kapillaren direkt zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante dienen kann. Die Aufladung von Gasbläschen in elektrolytfreien Lösungsmitteln erwies sich als negativ, Elektrolytzusatz setzt die Aufladung herab. Längst bekannte, aber kaum beachtete Erfahrungen über die Abhängigkeit der Größe elektrolytisch entwickelter Gasbläschen von der Konzentration des Elektrolyten fanden so ihre Deutung.

Ihr Bestreben, bekannte Erscheinungsgebiete mit noch unerforschten zu verknüpfen, lenkte die Aufmerksamkeit auf die Photochemie. Schien es doch verlockend, nach Beziehungen zwischen photochemischen und elektrochemischen Vorgängen zu suchen. Die chemischen Wirkungen des Lichtes hatten seit den klassischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe nur von wenigen Beachtung gefunden. Die nächste Hauptaufgabe sahen Sie in der Auffindung neuer stationärer Zustände in belichteten Systemen und der Untersuchung dabei in Betracht kommender Faktoren. Dieses Problem war wie wenige geeignet, Entdeckergeist und Erfindergeist zugleich zu erproben: nicht nur verdanken wir diesen photochemischen Arbeiten eine erweiterte und vertiefte Kenntnis der Lichtreaktionen, sie bereicherten auch die Versuchstechnik durch die Konstruktion geeigneter Lichtquellen und die Ausarbeitung praktischer Untersuchungsmethoden. Nachdem dann die grundlegenden Versuche von E. Warburg das von Einstein und Starck vorhergesagte Walten der Quantentheorie in der Photochemie erwiesen hatten, fand Ihre alte Vermutung, daß photochemische und elektrochemische Vorgänge irgendwie analog seien, eine wenn auch kaum in dieser Form erwartete Bestätigung. Die häufig beobachteten großen Abweichungen vom Gesetz der photochemischen Äquivalenz gab den Anstoß, den Ursachen, besonders bei der photochemischen Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff, nachzuforschen.

Wissenschaftliche Erfolge können Bewunderung, allenfalls Ehrfurcht erregen, Verehrung und Liebe erntet nicht der Wissenschaftler, sondern der Mensch. Verraten Gegenstand und Darstellung Ihrer wissenschaftlichen Arbeiten schon manchen uns lieben Zug, wieviel mehr die aus Ihrer Feder stammenden Biographien. Auf Schritt und Tritt lassen sie die liebevolle Vertiefung in die innersten Zusammenhänge erkennen. Vor allem das Meisterstück, der Nachruf auf Guido Bodländer, der Ihnen selbst, wie Sie gestanden, das Liebste ist, was Sie geschrieben, aber auch die Nachrufe auf Hittorf und J. H. van't Hoff malen nicht nur Lebensbilder, es leuchtet aus ihnen, wie aus wahren Kunstwerken, auch ein Abglanz vom Wesen des Biographen. Das macht sie uns doppelt lieb und wert. Sie verraten den Vielbelesenen, Kunstbegeisterten, den hervorragenden Goethekenner und den Meister des geschliffenen Wortspiels. Über manches kleine Ungemach half Ihnen und uns Ihr Humor hinweg und die Schlagfertigkeit, die Sie einst auf die Frage nach der Höhe des Institutsetats (wahrheitsgemäß) antworten ließ: L'état c'est moi!

Auf den Lehrer können Schüler stolz sein, der am 60. Geburtstag von sich sagte: „Es ist in meinem Leben nicht alles nach Wunsch gegangen, aber wenn ich über meinen Weg noch einmal entscheiden müßte: ich würde keinen anderen wählen. Der Beruf des Universitätslehrers ist der schönste, gibt er doch die Möglichkeit des Umgangs mit der Jugend — und dem besten Teil — jung zu bleiben."

Digitized by Google

BEFREIUNG DER LUFT VON KOHLENSÄURE DURCH ELEKTROLYTISCHE ÜBERFÜHRUNG.

Von *Erich Müller, Hans Markert* und *Fr. Heinrich.*

Wenn man zur Absorption der Kohlensäure aus der Luft oder aus anderen Gasen Ätzlaugen benutzt, so kann man die entstandenen Carbonatlaugen elektrolytisch regenerieren, d. h. wieder in Ätzlaugen verwandeln und erneut zur Absorption benutzen. Welche Maßnahmen dafür im einzelnen zu treffen sind, sollen die folgenden Ausführungen und Versuche zeigen.

Theoretische Grundlagen.

Wenn man eine Lösung von Natriumcarbonat elektrolysiert, indem man Anoden- und Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma trennt, so kann man annehmen, daß an der Anode CO_3'', an der Kathode $Na^{\cdot}$ entladen wird, die dann nach

$$CO_3 + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,NaHCO_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

und $$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2$$

reagieren. Gleichzeitig wandert $Na^{\cdot}$ durch das Diaphragma aus dem Anolyten in den Katholyten und CO_3'' aus dem Katholyten in den Anolyten, und zwar beide in dem Verhältnis, das durch die Überführungszahl des Natriumcarbonats gegeben ist. Diese wollen wir im folgenden der Einfachheit halber zu 0,5 annehmen und die Veränderungen betrachten, die in den beiden getrennten Räumen, dem Anoden- und Kathodenraum eintreten, und zwar für einen Stromfluß von 4 F, um nicht mit Bruchteilen von Molen rechnen zu müssen. Der Zugang wird mit plus, der Abgang mit minus bezeichnet.

I. Natriumcarbonat.

Im Katholyten:

Abgang durch Entladung	$-4\,Na^{\cdot} = +4\,Na$
Zugang durch Wanderung	$+2\,Na^{\cdot}$
Sa.	$-2\,Na^{\cdot}$
Abgang durch Wanderung	$-1\,CO_3''$
Sa.	$-1\,Na_2CO_3 + 4\,Na$

Entladenes Na reagiert:

$$4\,Na + 4\,H_2O = 4\,NaOH + 2\,H_2$$

Also insgesamt:

$$\underset{\text{Abgang}}{Na_2CO_3} + 4\,H_2O = \underset{\text{Zugang}}{4\,NaOH + 2\,H_2} - 4\,F \quad (1)$$

Im Anolyten:

Abgang durch Entladung	$-2\,CO_3'' = +2\,CO_3$
Zugang durch Wanderung	$+1\,CO_3''$
Sa.	$-1\,CO_3''$
Abgang durch Wanderung	$-2\,Na^{\cdot}$
Sa.	$-1\,Na_2CO_3 + 2\,CO_3$

Entladenes CO_3'' reagiert:

$$2\,CO_3'' + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 4\,NaHCO_3 + O_2$$

Also insgesamt:

$$\underset{\text{Abgang}}{3\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O} = \underset{\text{Zugang}}{4\,NaHCO_3 + O_2} + 4\,F \quad (2)$$

Gesamtbilanz:

$$\underbrace{\underbrace{Na_2CO_3 + 4\,H_2O}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O}_{\text{Anolyt}}}_{\text{Verlust}} \pm 4\,F$$

$$= \underbrace{\underbrace{2\,H_2 + 4\,NaOH}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{4\,NaHCO_3 + O_2}_{\text{Anolyt}}}_{\text{Gewinn.}} \quad (3)$$

Wir erzeugen also Natronlauge und Bicarbonat aus Natriumcarbonat und Wasser und zersetzen außerdem Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff.

So liegen die Verhältnisse für den Katholyten aber streng genommen nur in den allerersten Stadien der Elektrolyse. Sie würden auf die Dauer so bleiben, wenn sich auch auf die Dauer nur $Na^{\cdot}$ und CO_3'' an der Stromüberführung beteiligen würden, was aber wegen der wachsenden Konzentration der NaOH im Katholyten nicht der Fall ist. Denn dabei treten in immer steigenden Mengen die leicht beweglichen OH'-Ionen auf, die mehr und mehr den Stromtransport den CO_3''-Ionen abnehmen, was einen fortschreitenden Rückgang der Stromausbeute an NaOH mit sich bringt.

Führt man aber dem Katholyten während der Elektrolyse dauernd so viel Kohlensäure zu, daß das jeweils gebildete NaOH in Na_2CO_3 übergeführt wird, dann muß der Strom auch dauernd durch CO_3'' zum Anolyten transportiert werden und die Stromausbeute an erzeugtem, CO_2-absorptionsfähigem NaOH 100% bleiben.

Addiert man die Gl.

$$4\,NaOH + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O \quad \text{zu} \quad (1)$$

$$Na_2CO_3 + 4\,H_2O = 4\,NaOH + 2\,H_2 - 4\,F \quad (4)$$

$$\underset{\text{Abgang}}{2\,CO_2 + 2\,H_2O} = \underset{\text{Zugang}}{Na_2CO_3 + 2\,H_2} - 4\,F$$

so lehrt die Summengleichung, daß unter diesen Umständen für 2 absorbierte CO_2 1 Na_2CO_3 im Kathodenraum gebildet werden.

Für den Anolyten wird das Geschehen durch die Gl. 2 gegeben sein, solange noch Na_2CO_3 vor-

Anmerkung. Die hier mitgeteilten Versuche sind der Dissertation von Markert, Dresden 1928, entnommen. Vorversuche wurden von F. Petzold und H. Bockshammer im Laboratorium des Eisen- und Stahlwerks Hoesch A.-G. in Dortmund 1925 und von Weden, Diplomarbeit Dresden 1926, ausgeführt. Das Verfahren ist dem Eisen- und Stahlwerk Hoesch A.-G. in Dortmund patentiert. D.R.P. Nr. 443684 Kl. 12 i.

Digitized by Google

handen ist und es ergibt sich für den Fall, daß in Katholyten das NaOH durch CO_2 zu Na_2CO_3 neutralisiert wird, folgende Gesamtbilanz:

$$\underbrace{2\,CO_2 + 2\,H_2O}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O}_{\text{Anolyt}} \pm 4\,F$$

$$= \underbrace{Na_2CO_3 + 2\,H_2}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{4\,NaHCO_3 + O_2}_{\text{Anolyt}}$$

Ist das Na_2Co_3 aufgebraucht, ist also nur noch $NaHCO_3$ vorhanden, dann gestalten sich die Verhältnisse anders. Wir wollen dieselben betrachten für den Fall, daß Anolyt und Katholyt Bicarbonatlösungen sind und dann für den zweiten Fall, daß der Katholyt aus Natriumcarbonat, der Anolyt dagegen aus Natriumbicarbonatlösung besteht.

II. Anolyt und Katholyt Bicarbonatlösung.

Im Katholyten:

Abgang durch Entladung $-4\,Na^{\cdot} = +4\,Na$
Zugang „ Wanderung $+2\,Na^{\cdot}$
Sa. $-2\,Na^{\cdot} + 4\,Na$

Abgang durch Wanderung $-2\,HCO_3'$
Sa. $-2\,NaHCO_3 + 4\,Na$.

Entladenes Na reagiert:

$$4\,Na + 4\,H_2O = 4\,NaCH + 2\,H_2$$
$$4\,NaOH + 4\,NaHCO_3 = 4\,Na_2CO_3 + 4\,H_2O$$
$$\text{Sa. } 4\,Na + 4\,NaHCO_3 = 4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2$$

Also insgesamt:

$$\underbrace{6\,NaHCO_3}_{\text{Abgang}} = \underbrace{4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2}_{\text{Zugang}} - 4\,F \qquad (6)$$

Im Anolyten:

Abgang durch Entladung $-4\,HCO_3' = +4\,HCO_3$
Zugang durch Wanderung $+2\,HCO_3'$
Sa. $-2\,HCO_3' + 4\,HCO_3$

Abgang durch Wanderung $-2\,Na^{\cdot}$
Sa. $-2\,NaHCO_3 + 4\,HCO_3$

Entladenes HCO_3 reagiert:

$$4\,HCO_3 + = 4\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2$$

Also insgesamt:

$$\underbrace{2\,NaHCO_3}_{\text{Abgang}} = \underbrace{4\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2}_{\text{Zugang}} + 4\,F \qquad (7)$$

Gesamtbilanz:

$$\underbrace{6\,NaHCO_3 + 2\,NaHCO_3}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}}$$

$$= \underbrace{4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{4\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2}_{\text{Anolyt}} \pm 4\,F \qquad (8)$$

Würde man auch hier das Na_2CO_3 im Katholyten, in dem Maße, wie es nach (6) entsteht, durch Einleiten von CO_2 in Bicarbonat verwandeln, dann hätte man zu der Gl.

$$4\,Na_2CO_3 + 4\,CO_2 + 4\,H_2O = 8\,NaHCO_3$$

zu addieren

$$(6)\quad 6\,NaHCO_3 = 4\,Na_2CO_3 + 2\,H_2 - 4\,F$$
$$(8)\quad 4\,CO_2 + 4\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + 2\,H_2 - 4\,F$$

und (8) für die Verhältnisse im Katholyten und als Gesamtbilanz aus (8) + (7):

$$\underbrace{4\,CO_2 + 4\,H_2O + 2\,NaHCO_3}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}}$$

$$= \underbrace{NaHCO_3 + 2\,H_2 + 4\,CO_3 + 2\,H_2O + O_2 \pm 4\,F}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}} \qquad (9)$$

Hier werden $4\,CO_2$ einfach im Katholyten aufgenommen, im Anolyten abgegeben und dafür $2\,NaHCO_3$ aus dem Anolyten in den Katholyten geschafft. Außerdem gehen $4\,H_2O$ aus dem Katholyten in den Anolyten, wovon 2 zersetzt werden.

III. Anolyt Bicarbonat, Katholyt Carbonat.

Im Katholyten:

Abgang durch Entladung $-4\,Na^{\cdot} = +4\,Na$
Zugang „ Wanderung $+2\,Na^{\cdot}$
Sa. $-2\,Na^{\cdot} + 4\,Na$

Abgang durch Wanderung $-1\,CO_3''$
Sa. $-1\,Na_2CO_3 + 4\,Na$

Entladenes Na reagiert:

$$4\,Na + 4\,H_2O = 4\,NaOH + 2\,H_2$$

Also insgesamt wie bei (1):

$$\underbrace{Na_2CO_3 + 4\,H_2O}_{\text{Abgang}} = \underbrace{4\,NaOH + 2\,H_2}_{\text{Zugang}} - 4\,F \qquad (1)$$

und wenn wir wieder NaOH mit CO_2 bis zum Carbonat neutralisieren, wie (4):

$$\underbrace{2\,CO_2 + 2\,H_2O}_{\text{Abgang}} = \underbrace{Na_2CO_3 + 2\,H_2}_{\text{Zugang}} - 4\,F \qquad (4)$$

Im Anolyten:

Abgang d. Entladung $-4\,HCO_3' = +4\,HCO_3$
Abgang d. Wanderung $-2\,Na^{\cdot}$
Sa. $-2\,NaHCO_3 - 2\,HCO_3' + 4\,HCO_3$

Zugang d. Wanderung $+1\,CO_3''$
Sa. $-2\,NaHCO_3 - 2\,HCO_3' + 1\,CO_3'' + 4\,HCO_3$

Entladenes HCO_3 reagiert;

$$4\,HCO_3 = 4\,CO_2 + O_2 + 2\,H_2O.$$

Also insgesamt:

$$2\,NaHCO_3 + 2\,HCO_3' = CO_3'' + 4\,CO_2 + O_2 + 2\,H_2O + 4\,F$$
$$CO_3'' + CO_2 + H_2O = 2\,HCO_3'.$$
$$\text{Sa. } \underbrace{2\,NaHCO_3}_{\text{Abgang}} = \underbrace{3\,CO_2 + O_2 + H_2O + 4\,F}_{\text{Zugang.}} \qquad (10)$$

Digitized by Google

Gesamtbilanz (4) + (10):

$$\underbrace{2\,CO_2 + 2\,H_2O + 2\,NaHCO_3}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}}$$

Verlust

$$= \underbrace{Na_2CO_3 + 2\,H_2 + 3\,CO_2 + O_2 + H_2O}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}} \pm 4\,F \quad (11)$$

Gewinn

Hierbei werden für 2 absorbierte CO_2 deren 3 im Anodenraum abgegeben, indem nebenher $NaHCO_3$ zersetzt wird. Geht man von dem Fall I aus, d. h. besteht Anolyt und Katholyt aus Carbonat, so ändern sich die Vorgänge mit fortschreitender Elektrolyse allmählich von den durch Gl. (5) zu den durch Gl. (11) geschilderten Verhältnissen, wenn immer in dem Kathodenraum durch CO_2 das NaOH in Na_2CO_3 verwandelt wird. Wir wollen annehmen, daß in jedem Raum 3 Mole Na_2CO_3 gelöst seien und die Elektrolyse in 3 aufeinanderfolgenden Teilen zu je 4 F-Zufuhr verfolgen, bis nach Aufwendung von 12 F das gesamte im Anolyten vorhandene Na_2CO_3 und das aus ihm entstandene $NaHCO_3$ verschwunden ist.

Katholyt

$3\,Na_2CO_3$

1. nach (4) $2\,CO_2 + 2\,H_2O = Na_2CO_3 + 2\,H_2 - 4\,F$
2. dito $2\,CO_2 + 2\,H_2O = Na_2CO_3 + 2\,H_2 - 4\,F$
3. „ $2\,CO_2 + 2\,H_2O = Na_2CO_3 + 2\,H_2 - 4\,F$

Sa. $6\,CO_2 + 6\,H_2O = 3\,Na_2CO_3 + 6\,H_2 - 12\,F$

Anolyt

$3\,Na_2CO_3$

1. nach (2) $3\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O = 4\,NaHCO_3 + O_2 + 4\,F$
2. nach (10) $2\,NaHCO_3 = 3\,CO_2 + O_2 + H_2O + 4\,F$
3. dito $2\,NaHCO_3 = 3\,CO_2 + O_2 + H_2O + 4\,F$

Sa. $3\,Na_2CO_3 = 6\,CO_2 + 3\,O_2 + 12\,F$

Gesamtbilanz:

$$\underbrace{3\,CO_2 + 2\,H_2O + Na_2CO_3}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}}$$

Verlust

$$= \underbrace{Na_2CO_3 + 2\,H_2 + 2\,CO_2 + O_2}_{\text{Katholyt}\quad\text{Anolyt}} \pm 4\,F \quad (12)$$

Gewinn

Es werden somit durch 4 F 2 CO_2, die im Katholyten absorbiert wurden, im Anolyten wieder abgegeben und 1 Na_2CO_3 aus dem Anolyten nach dem Katholyten geschafft; außerdem verschwinden aus letzterem 2 H_2O, die in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt werden.

Schaffen wir nun das eine Mol Na_2CO_3 aus dem Katholyten — etwa nach Auskristallisation, indem wir von einem mit Carbonat gesättigten Katholyten ausgehen — mechanisch in den Anolyten, und ergänzen das zersetzte Wasser im Katholyten, so haben wir den Ausgangszustand wiederhergestellt. Hieraus geht hervor, daß wenn wir ausgehend von einer Carbonatlösung im Katholyten und Anolyten von Zeit zu Zeit für 1 F $^1/_4$ Mol Na_2CO_3 in den Anolyten und $^1/_2$ Mol H_2O in den Katholyten bringen, wir zu einem stationären durch Gl. (12) gekennzeichneten Zustand gelangen und diesen weiter im Durchschnitt erhalten werden, in dem ausschließlich die Kohlensäure aus dem Kathoden- in den Anodenraum geschafft wird.

Vergleicht man die Gl. (9) mit (12), so erkennt man, daß bei Verwendung von Bicarbonatlösungen im Anolyten und Katholyten die Verhältnisse wesentlich günstiger liegen, als bei Verwendung von Carbonatlösungen, weil die gleiche Strommenge im ersten Falle die doppelte Menge CO_2 überführt wie im zweiten. Dies beruht darauf, daß ein Äquivalent HCO_3' die doppelte Menge CO_2 mit sich führt wie ein Äquivalent CO_3'' (beim Stromtransport durch das Diaphragma). Wie die obigen Ausführungen aber lehren, gilt dies nur, wenn wir im Katholyten eine erhebliche CO_3''-Konzentration — durch Einleiten von CO_2 — nicht aufkommen lassen. Bicarbonatlösungen, die wenig Carbonat enthalten, absorbieren aber die Kohlensäure besonders von so kleiner Konzentration, wie sie in der Luft vorliegt, ganz unvollkommen bzw. mit viel zu kleiner Geschwindigkeit, so daß an die Verwendung von Bicarbonatlösungen zur Befreiung der Luft von CO_2 durch elektrolytische Überführung nicht gedacht werden kann. Wir werden uns deshalb im folgenden nur mit der Verwendung von Carbonatlösungen befassen.

Experimentelles.

Die voraufgehenden theoretischen Überlegungen wurden an Natriumcarbonat angestellt. Vorversuche mit diesem, auf deren Wiedergabe verzichtet werden kann, zeigten aber, daß es sich für den gedachten Zweck nicht so eignet wie das entsprechende Kaliumsalz. Denn erstens sind die Natriumsalze schwerer löslich und bedingen in gesättigten Lösungen einen höheren elektrolytischen Badwiderstand und zweitens scheidet sich das im Anolyten entstehende Natriumbicarbonat leicht kristallin auf der Anode ab und verhindert geradezu den Stromdurchgang. Deshalb sind die endgiltigen, hier mitzuteilenden Versuche mit den Kaliumsalzen angestellt worden. Die theoretischen Grundlagen gelten natürlich auch für diese; nur wird man bei den Natrium- und Kaliumsalzen mit etwas verschiedenen Überführungszahlen zu rechnen haben, die die Quantität der durch eine gegebene Strommenge überführten Kohlensäure etwas gegen die verschieben wird, die bei der der Einfachheit halber angenommenen Überführungszahl = 0,5 sich ergeben.

Digitized by Google

1. Die Abnahme der Stromausbeute an KOH bei der Elektrolyse von Kaliumcarbonatlösungen mit der Zeit.

Daß bei der Elektrolyse einer K_2CO_3-Lösung mit der Zeit die Stromausbeute an KOH abnimmt, hätte eines experimentellen Beweises kaum bedurft. Für unsere Zwecke war es jedoch wichtig, ein Urteil darüber zu gewinnen, wie weit sich die Anreicherung der KOH im Katholyten treiben läßt, ohne daß die Stromausbeute wesentlich unter den theoretischen Wert sinkt. Denn dieser Katholyt soll zur Absorption der CO_2 in der Luft dienen und wird seinen Zweck um so besser erfüllen, je mehr er KOH neben K_2CO_3 enthält.

Zur Ausführung der Versuche diente ein Batterieglas (18 cm hoch, 10 cm ∅), in dem eine poröse Tonzelle steht (16 cm hoch, 6,5 cm ∅). Der Zwischenraum enthält den Katholyten (250 ccm), die Zelle den Anolyten. Als Kathode diente ein um die Zelle gebogenes Nickelblech (5×23 cm²), als Anode ein Eisenblech ($4{,}5 \times 10$ cm²). Die Analyse auf KOH, K_2CO_3 und $KHCO_3$ erfolgte in entnommenen Proben nach dem bekannten Verfahren von Cl. Winkler[1]).

1 F = 26,8 Ah liefert nach (3) 1 Äqu. KOH im Katholyten und 1 Äqu. $KHCO_3$ im Anolyten.

1 Ah also = 0,0373 Äqu. KOH oder $KHCO_3$.

Die Gl. (3) wurde für eine Überführungszahl = 0,5 entwickelt. Allgemeiner lautet sie für die Überführungszahl x, wenn man mit M das Alkalimetall bezeichnet

$$\underbrace{\frac{x}{2}\,M_2CO_3 + H_2O}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{\left(1 - \frac{x}{2}\right) M_2CO_3 + 0{,}5\,H_2O}_{\text{Anolyt}}$$

Verlust

$$\underbrace{MOH + 0{,}5\,H_2}_{\text{Katholyt}} + \underbrace{MHCO_3 + 0{,}25\,O_2}_{\text{Anolyt}} \pm 1\,F$$

Gewinn

Die durch eine gegebene Strommenge gebildeten Mengen Ätzkali und Bicarbonat sind also von der Größe der Überführungszahl unabhängig. Dagegen ist der Zuwachs an Gesamtalkalimetall im Katholyten, bzw. dem Verlust im Anolyten = 1 − x Mole oder Äquivalente für 1 F um so größer, je kleiner die Überführungszahl ist. 1 − x ist dann auch gleich der Zahl der dem Katholyten nach dem Anolyten überführten Äquivalente CO_2.

Für 1 Ah ergibt sich mithin: Zuwachs von M im Katholyten = Abgang im Anolyten = 0,0373 (1 − x). Im folgenden ist mit einer Überführungszahl = 0,4 für K_2CO_3 gerechnet worden, was $0{,}0373 \cdot 0{,}6 = 0{,}0224$ ergibt.

[1]) Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie II. 480. 6. Aufl.

Versuch 1.

Elektrolyse einer etwa 3,5 n-K_2CO_3-Lösung.
Temp. 18° C. J = 2 Amp.
Spannung = 4,2 bis 4,8 V

I. Anolyt Volumen = 200 cm³.

Nach Ah	Gesamtkalium: Äquivalente in 200 cm³	Gesamtkalium: Abnahme Äquivalente [Theorie 0,0224]	$KHCO_3$: Äquivalente in 200 cm³	$KHCO_3$: Zunahme Äquivalente [Theorie 0,0373]	$KHCO_3$: Prozente der Theorie
0	0,792	—	0,096	—	
1	0,767	0,025	0,133	0,037	100
2	0,742	0,025	0,171	0,038	103
3	0,717	0,025	0,209	0,038	103
4	0,692	0,025	0,245	0,036	98
5	0,667	0,025	0,279	0,034	92
6	0,644	0,023	0,311	0,032	86
7	0,622	0,022	0,341	0,030	81

II. Katholyt Volumen 250 cm³.

Nach Ah	Gesamtkalium: Äquivalente in 250 cm³ K_2CO_3 + KOH	Gesamtkalium: Zunahme Äquivalente [Theorie 0,0224]	KOH: Äquivalente in 250 cm³	KOH: Zunahme Äquivalente [Theorie 0,0373]	KOH: Prozente der Theorie
0	0,830	—	− 0,033	—	
1	0,857	0,022	+ 0,003	0,036	98
2	0,880	0,023	0,038	0,035	95
3	0,904	0,024	0,072	0,034	92
4	0,926	0,022	0,106	0,034	92
5	0,946	0,020	0,140	0,034	92
6	0,965	0,019	0,172	0,032	87
7	0,984	0,019	0,202	0,030	81

Die prozentischen Ausbeuten an $KHCO_3$ im Anolyten und an KOH im Katholyten sollten gleich sein. Die Nichtübereinstimmung liegt offenbar an der Unzulänglichkeit der analytischen Methode bei Untersuchung der kleinen Elektrolytproben.

Die Ausbeute an KOH hängt nicht allein von der Konzentration desselben im Katholyten ab, sondern von dem Verhältnis $OH' : CO_3''$. Nach 7 Stunden befanden sich in 250 cm³ des Katholyten 0,984 Äqu. K_2CO_3 + KOH und 0,202 Äqu. KOH, also

$$\frac{\text{Äqu. KOH}}{\text{Äqu. } K_2CO_3} = 0{,}26.$$

Bei diesem Verhältnis und einer KOH-Konzentration von 0,804 Äqu./Liter bestand eine Stromausbeute von 81%. Es müssen also bei der gleichen Laugenkonzentration höhere Ausbeuten erhalten werden, wenn zur Elektrolyse höher konzentrierte Carbonatlösungen genommen werden. Der folgende Versuch sei als Beispiel für einen solchen Fall angeführt. Hier wurde gleich zu Beginn der Elektrolyse dem Katholyten freies KOH zugesetzt und das dadurch von vornherein vorhandene Verhältnis $OH' : CO_3''$ in der Weise aufrecht erhalten, daß nach Verlauf jeder Amperestunde 0,037 Äqu. $NaHCO_3$ in Gestalt einer konzentrierten Lösung zugefügt wurde. Für diesen Fall konnten nur die Änderungen im Anolyten verfolgt werden.

Digitized by Google

Versuch 2.

Elektrolyse einer Lösung, die als Anolyt eine etwa 3,5 n-K_2CO_3-Lösung, als Katholyt eine Lösung enthielt, die 10,5 n an K_2CO_3 und 1,06 n an KOH war.

$$\frac{\text{Äqu. KOH}}{\text{Äqu. } K_2CO_3} + 0{,}1\,.$$

Anolyt 200 cm³, J = 1 A, Spannung 2,3 V, Temp. 18° C.

Nach Amperestunden	Gesamtkalium		$KHCO_3$		
	Äquivalente in 200 cm³	Abnahme Äquivalente (Theorie 0,0224)	Äquivalente in 200 cm³	Zunahme Äquivalente (Theorie 0,037)	Prozente der Theorie
0	0,758	—	0,045	—	
1	0,734	0,024	0,082	0,037	99
2	0,710	0,024	0,120	0,038	102
3	0,687	0,023	0,157	0,037	99
4	0,663	0,024	0,193	0,036	98

Ein ähnliches Verhältnis $OH' : CO_3''$ bestand im vorigen Versuche zwischen der 3. und 4. Stunde. Dabei wurden im Anolyten gegen 100%, im Katholyten gegen 92% Stromausbeute gefunden, was mit dem Ergebnis dieses Versuches übereinstimmt. Man wird also mit weit über 90% Stromausbeute bei Verwendung einer solchen Lösung rechnen dürfen.

2. Verfolgung des Anolyten bis zum stationären Zustand.

Wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde, ändert sich der Anolyt, wenn er anfänglich aus einer Carbonatlösung besteht, mit dem andauernden Stromfluß in der Weise, daß sich zunächst Bicarbonat bildet und dieses weiter unter Entstehung von CO_2 zersetzt wird. Dies muß mit der Zeit zu einem Punkt führen, bei dem ebensoviel $NaHCO_3$ gebildet wie wieder zersetzt wird. Bis dahin muß das Bicarbonat zunehmen, dann wieder abnehmen. Fügt man von diesem Augenblick an in jedem Zeitpunkt so viel Na_2CO_3 dem Anolyten zu, wie in Bicarbonat verwandelt wird, so hat man den durch Gl. (13) gegebenen Dauerzustand, wenn man gleichzeitig die im Katholyten entstandenen OH' durch CO_2 zu Na_2CO_3 neutralisiert.

Die Änderung des Anolyten bis zur Erreichung dieses Momentes, ausgehend von einer Carbonatlösung, zu verfolgen bezweckt der folgende Versuch. Bei demselben wurde wieder nach jeder Amperestunde dem Katholyten zur Neutralisation des OH' die berechnete Menge CO_2 in Gestalt einer gesättigten Bicarbonatlösung — die sich besser als gasförmige CO_2 dosieren ließ — zugegeben, so daß sie angenähert dauernd OH' frei war. Im Anolyten wurde außer dem Gesamtalkalimetall und dem Bicarbonat noch die entweichende CO_2 bestimmt. Die den Anolyten bergende Tonzelle war zu dem Behuf mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, so daß die entweichenden Gase durch ein Entbindungsrohr und durch einen Kaliapparat streichen mußten, dem zur Absorption von Wasser ein Chlorcalciumrohr vorgeschaltet war. Druckdifferenzen traten dabei nicht auf.

Der Versuch 3 zeigt, daß die CO_2-Entwicklung schon lange vor Aufbrauch des K_2CO_3 einsetzt. Die in der letzten Vertikalreihe aufgeführten Daten zeigen, daß die Summe von $KHCO_3 + CO_2$ nahe

Versuch 3.

Elektrolyse einer Lösung von etwa 3,9 n im Anoden- und Kathodenraum.
Anolyt 200 cm³. J = 2 Ampere, Spannung 4,1 bis 4,6 Volt, Temperatur 18°.

Nach Amperestunden	Gesamtkalium		$KHCO_3$		CO_2		Zunahme $KHCO_3 + CO_2$ Äquivalente pro Amperestunde
	Äquivalente in 200 cm³	Abnahme Äquivalente pro Amperestunde Theorie 0,0224	Äquivalente in 200 cm³	Zunahme Äquivalente pro Amperestunde	Äquivalente	Zunahme Äquivalente pro Amperestunde	
0	0,812	—	0,0373	—	0	—	—
2	0,762	0,025	0,111	0,037	—	—	—
3	—	—	—	—	0,0013	0,0004	0,0374
4	0,714	0,024	0,179	0,034	—	—	—
5	—	—	—	—	0,0053	0,002	0,0364
6	0,664	0,025	0,239	0,030	—	—	—
7	—	—	—	—	0,0133	0,004	0,034
8	0,618	0,023	0,289	0,025	—	—	—
9	—	—	—	—	0,027	0,007	0,032
10	0,573	0,022	0,339	0,020	—	—	—
11	—	—	—	—	0,051	0,012	0,032
12	0,534	0,020	0,377	0,019	—	—	—
13	—	—	—	—	0,083	0,016	0,035
14	0,496	0,019	0,407	0,015	—	—	—
15	—	—	—	—	0,127	0,022	0,037
16	0,460	0,018	0,411	0,002	—	—	—
17	—	—	—	—	0,195	0,034	0,036
18	0,422	0,019	0,391	— 0,010	—	—	—
19	—	—	—	—	0,285	0,045	0,036
20	0,386	0,018	0,359	— 0,016	—	—	—

Digitized by Google

konstant ist. Allerdings entsprechen diese Zahlen nicht genau den tatsächlichen Verhältnissen, da die Bestimmungen der beiden Bestandteile nicht zu gleichen Zeiten ausgeführt wurden, ein Umstand, dem schwer Rechnung zu tragen ist; zu gleichen Zeiten ließen sich aber die vielen Analysen nicht ausführen. Von der Zahl 0,0373 weicht die Summe deshalb ab, weil die Überführungszahl von 0,5 verschieden ist.

Ungefähr nach der 16. Ah ist der Punkt erreicht, wo die Zunahme an $KHCO_3$ aufhört. Der Anolyt enthält dann, wenn wir die Daten der 16. Ah zugrunde legen, in 200 cm^3 0,411 Äqu. Bicarbonat und dieses, von den 0,460 Äqu. Gesamtkali abgezogen, 0,05 Äqu. Carbonat, ist also eine Lösung

$$0{,}245\ n\ N_2CO_3$$
$$2{,}055\ n\ NaHCO_3.$$

3. Erhaltung des stationären Zustandes im Anolyten.

Es wurde nun derselbe Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß von Anfang an als Anolyt eine Lösung etwa dieser Zusammensetzung benutzt wurde. Im Katholyten wurde wieder OH' durch $KHCO_3$ vernichtet und im Anolyten außerdem alle Amperestunden 0,020 Äqu. K_2CO_3 in Gestalt einer gesättigten Lösung zugegeben. Außerdem wurden etwa eingetretene Niveaudifferenzen durch Wasser ausgeglichen. Die in der dritten Vertikalreihe des Versuches 3 aufgeführten Äquivalente Abnahme am Gesamtalkali entsprechen der Abnahme an K_2CO_3. Gemäß dem dort nach 16 Stunden gefundenen Werte wurde der Zusatz zu rund 0,02 Äqu. gewählt. Die von Zeit zu Zeit ausgeführten Bestimmungen zeigen, daß man so den Anolyten in seiner Zusammensetzung auf die Dauer annähernd konstant halten kann.

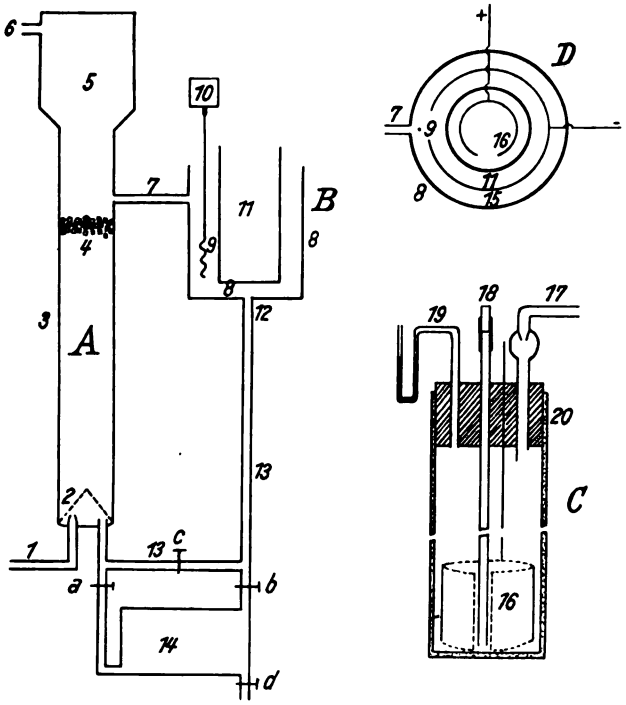


Fig. 1.

Versuch 4.

Elektrolyse einer Lösung:
200 cm^3 Anolyt, 2,24 n an $KHCO_3$ und 0,2 äqu. an K_2CO_3,
250 cm^3 Katholyt, 4 n an K_2CO_3.
J = 1 Amp. Spannung = 4,4 V. Temperatur 18° C.

Nach Amperestunden	K_2CO_3		$KHCO_3$	
	Äquivalente im Liter	Änderung	Äquivalente im Liter	Änderung
0	0,210	—	2,225	—
2	0,239	+ 0,029	2,220	— 0,005
4	0,200	— 0,039	2,26	+ 0,04
6	0,220	+ 0,02	2,24	— 0,02
8	0,230	+ 0,01	2,23	— 0,01
10	0,21	— 0,02	2,23	± 0,00
12	0,20	— 0,01	2,23	± 0,0

4. Kontinuierliches Verfahren.

Nach diesen Ergebnissen wurde versucht, das Verfahren in kleinerem Maßstabe durchzuführen, d. h. einen kontinuierlichen Luftstrom längere Zeit in der gedachten Weise von CO_2 zu befreien. Wie die Theorie ergab, muß man die im Katholyten entstehende KOH alsbald zur Absorption benutzen, um die OH' konz. nicht über ein bestimmtes Maß anwachsen zu lassen. Den Kathodenraum direkt als Absorptionsraum zu verwenden, bietet apparative Schwierigkeiten. Da die Luft nur wenig CO_2 enthält und daher zur vollständigen Befreiung von derselben ein großes Volumen und eine möglichst hohe Säule der Absorptionslauge durchstreichen muß, so würde der Kathodenraum eine unschickliche Größe und Gestalt bekommen müssen. Außerdem würde sich dann der kathodisch entwickelte Wasserstoff der von CO_2 befreiten Luft beimischen. Man muß deshalb den Absorptionsturm getrennt vom Elektrolyseur so anordnen, daß seine Lauge von oben in den Kathodenraum und von diesem wieder unten in den Turm im beständigen Kreislauf geführt wird. Dies wurde durch folgende Apparatur erreicht (Fig. 1).

Die von CO_2 zu befreiende Luft wird von einer Pumpe angesaugt und tritt bei 1 in den Absorber *A* unten ein. Ein Rückschlagventil schützt die Pumpe bei Betriebsstörung vor dem Vollaufen derselben. Der Absorber *A* — ein Glaszylinder — hat eine Höhe von 70 cm und einen Durchmesser von 5 cm. Am Boden befindet sich ein durchlöcherter Porzellankegel, um die Luft zu verteilen. Er ist zu dreiviertel mit Glasperlen (0,6 cm · 0,6 cm) und Glasrohrstückchen gefüllt, *B* ist der Elektro'yseur, bei *D* im Schnitt herausgezeichnet. Die Lauge steht bis etwa zum Rohr 7.

Bei jedem Hub der Pumpe wird die Lauge in *A* etwas gehoben. Dadurch wird ohne besondere

Digitized by Google

Versuch 2.

Elektrolyse einer Lösung, die als Anolyt eine etwa 3,5 n-K_2CO_3-Lösung, als Katholyt eine Lösung enthielt, die 10,5 n an K_2CO_3 und 1,06 n an KOH war.

$$\frac{\text{Äqu. KOH}}{\text{Äqu. } K_2CO_3} + 0{,}1.$$

Anolyt 200 cm³, J = 1 A, Spannung 2,3 V, Temp. 18° C.

Nach Amperestunden	Gesamtkalium		$KHCO_3$		
	Äquivalente in 200 cm³	Abnahme Äquivalente (Theorie 0,0224)	Äquivalente in 200 cm³	Zunahme Äquivalente (Theorie 0,037)	Prozente der Theorie
0	0,758	—	0,045	—	
1	0,734	0,024	0,082	0,037	99
2	0,710	0,024	0,120	0,038	102
3	0,687	0,023	0,157	0,037	99
4	0,663	0,024	0,193	0,036	98

Ein ähnliches Verhältnis OH′ : CO_3'' bestand im vorigen Versuche zwischen der 3. und 4. Stunde. Dabei wurden im Anolyten gegen 100%, im Katholyten gegen 92% Stromausbeute gefunden, was mit dem Ergebnis dieses Versuches übereinstimmt. Man wird also mit weit über 90% Stromausbeute bei Verwendung einer solchen Lösung rechnen dürfen.

2. Verfolgung des Anolyten bis zum stationären Zustand.

Wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde, ändert sich der Anolyt, wenn er anfänglich aus einer Carbonatlösung besteht, mit dem andauernden Stromfluß in der Weise, daß sich zunächst Bicarbonat bildet und dieses weiter unter Entstehung von CO_2 zersetzt wird. Dies muß mit der Zeit zu einem Punkt führen, bei dem ebensoviel $NaHCO_3$ gebildet wie wieder zersetzt wird. Bis dahin muß das Bicarbonat zunehmen, dann wieder abnehmen. Fügt man von diesem Augenblick an in jedem Zeitpunkt so viel Na_2CO_3 dem Anolyten zu, wie in Bicarbonat verwandelt wird, so hat man den durch Gl. (13) gegebenen Dauerzustand, wenn man gleichzeitig die im Katholyten entstandenen OH′ durch CO_2 zu Na_2CO_3 neutralisiert.

Die Änderung des Anolyten bis zur Erreichung dieses Momentes, ausgehend von einer Carbonatlösung, zu verfolgen bezweckt der folgende Versuch. Bei demselben wurde wieder nach jeder Amperestunde dem Katholyten zur Neutralisation des OH′ die berechnete Menge CO_2 in Gestalt einer gesättigten Bicarbonatlösung — die sich besser als gasförmige CO_2 dosieren ließ — zugegeben, so daß sie angenähert dauernd OH′ frei war. Im Anolyten wurde außer dem Gesamtalkalimetall und dem Bicarbonat noch die entweichende CO_2 bestimmt. Die den Anolyten bergende Tonzelle war zu dem Behuf mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, so daß die entweichenden Gase durch ein Entbindungsrohr und durch einen Kaliapparat streichen mußten, dem zur Absorption von Wasser ein Chlorcalciumrohr vorgeschaltet war. Druckdifferenzen traten dabei nicht auf.

Der Versuch 3 zeigt, daß die CO_2-Entwicklung schon lange vor Aufbrauch des K_2CO_3 einsetzt. Die in der letzten Vertikalreihe aufgeführten Daten zeigen, daß die Summe von $KHCO_3 + CO_2$ nahe

Versuch 3.

Elektrolyse einer Lösung von etwa 3,9 n im Anoden- und Kathodenraum. Anolyt 200 cm³. J = 2 Ampere, Spannung 4,1 bis 4,6 Volt, Temperatur 18°.

Nach Amperestunden	Gesamtkalium		$KHCO_3$		CO_2		Zunahme $KHCO_3 + CO_2$ Äquivalente pro Amperestunde
	Äquivalente in 200 cm³	Abnahme Äquivalente pro Amperestunde Theorie 0,0224	Äquivalente in 200 cm³	Zunahme Äquivalente pro Amperestunde	Äquivalente	Zunahme Äquivalente pro Amperestunde	
0	0,812	—	0,0373	—	0	—	—
2	0,762	0,025	0,111	0,037	—	—	—
3	—	—	—	—	0,0013	0,0004	0,0374
4	0,714	0,024	0,179	0,034	—	—	—
5	—	—	—	—	0,0053	0,002	0,0364
6	0,664	0,025	0,239	0,030	—	—	—
7	—	—	—	—	0,0133	0,004	0,034
8	0,618	0,023	0,289	0,025	—	—	—
9	—	—	—	—	0,027	0,007	0,032
10	0,573	0,022	0,339	0,020	—	—	—
11	—	—	—	—	0,051	0,012	0,032
12	0,534	0,020	0,377	0,019	—	—	—
13	—	—	—	—	0,083	0,016	0,035
14	0,496	0,019	0,407	0,015	—	—	—
15	—	—	—	—	0,127	0,022	0,037
16	0,460	0,018	0,411	0,002	—	—	—
17	—	—	—	—	0,195	0,034	0,036
18	0,422	0,019	0,391	— 0,010	—	—	—
19	—	—	—	—	0,285	0,045	0,036
20	0,386	0,018	0,359	— 0,016	—	—	—

Digitized by Google

konstant ist. Allerdings entsprechen diese Zahlen nicht genau den tatsächlichen Verhältnissen, da die Bestimmungen der beiden Bestandteile nicht zu gleichen Zeiten ausgeführt wurden, ein Umstand, dem schwer Rechnung zu tragen ist; zu gleichen Zeiten ließen sich aber die vielen Analysen nicht ausführen. Von der Zahl 0,0373 weicht die Summe deshalb ab, weil die Überführungszahl von 0,5 verschieden ist.

Ungefähr nach der 16. Ah ist der Punkt erreicht, wo die Zunahme an $KHCO_3$ aufhört. Der Anolyt enthält dann, wenn wir die Daten der 16. Ah zugrunde legen, in 200 cm^3 0,411 Äqu. Bicarbonat und dieses, von den 0,460 Äqu. Gesamtkali abgezogen, 0,05 Äqu. Carbonat, ist also eine Lösung

$$0{,}245\ n\ N_2CO_3$$
$$2{,}055\ n\ NaHCO_3.$$

3. Erhaltung des stationären Zustandes im Anolyten.

Es wurde nun derselbe Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß von Anfang an als Anolyt eine Lösung etwa dieser Zusammensetzung benutzt wurde. Im Katholyten wurde wieder OH' durch $KHCO_3$ vernichtet und im Anolyten außerdem alle Amperestunden 0,020 Äqu. K_2CO_3 in Gestalt einer gesättigten Lösung zugegeben. Außerdem wurden etwa eingetretene Niveaudifferenzen durch Wasser ausgeglichen. Die in der dritten Vertikalreihe des Versuches 3 aufgeführten Äquivalente Abnahme am Gesamtalkali entsprechen der Abnahme an K_2CO_3. Gemäß dem dort nach 16 Stunden gefundenen Werte wurde der Zusatz zu rund 0,02 Äqu. gewählt. Die von Zeit zu Zeit ausgeführten Bestimmungen zeigen, daß man so den Anolyten in seiner Zusammensetzung auf die Dauer annähernd konstant halten kann.

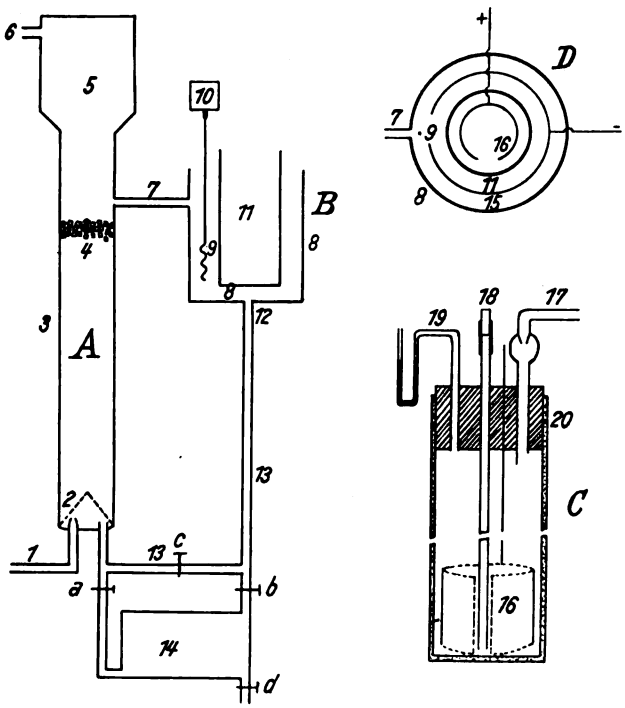


Fig. 1.

Versuch 4.

Elektrolyse einer Lösung:
200 cm^3 Anolyt, 2,24 n an $KHCO_3$ und 0,2 äqu. an K_2CO_3,
250 cm^3 Katholyt, 4 n an K_2CO_3.
J = 1 Amp. Spannung = 4,4 V. Temperatur 18° C.

Nach Amperestunden	K_2CO_3		$KHCO_3$	
	Äquivalente im Liter	Änderung	Äquivalente im Liter	Änderung
0	0,210	—	2,225	—
2	0,239	+ 0,029	2,220	— 0,005
4	0,200	— 0,039	2,26	+ 0,04
6	0,220	+ 0,02	2,24	— 0,02
8	0,230	+ 0,01	2,23	— 0,01
10	0,21	— 0,02	2,23	± 0,00
12	0,20	— 0,01	2,23	± 0,0

4. Kontinuierliches Verfahren.

Nach diesen Ergebnissen wurde versucht, das Verfahren in kleinerem Maßstabe durchzuführen, d. h. einen kontinuierlichen Luftstrom längere Zeit in der gedachten Weise von CO_2 zu befreien. Wie die Theorie ergab, muß man die im Katholyten entstehende KOH alsbald zur Absorption benutzen, um die OH' konz. nicht über ein bestimmtes Maß anwachsen zu lassen. Den Kathodenraum direkt als Absorptionsraum zu verwenden, bietet apparative Schwierigkeiten. Da die Luft nur wenig CO_2 enthält und daher zur vollständigen Befreiung von derselben ein großes Volumen und eine möglichst hohe Säule der Absorptionslauge durchstreichen muß, so würde der Kathodenraum eine unschickliche Größe und Gestalt bekommen müssen. Außerdem würde sich dann der kathodisch entwickelte Wasserstoff der von CO_2 befreiten Luft beimischen. Man muß deshalb den Absorptionsturm getrennt vom Elektrolyseur so anordnen, daß seine Lauge von oben in den Kathodenraum und von diesem wieder unten in den Turm im beständigen Kreislauf geführt wird. Dies wurde durch folgende Apparatur erreicht (Fig. 1).

Die von CO_2 zu befreiende Luft wird von einer Pumpe angesaugt und tritt bei 1 in den Absorber *A* unten ein. Ein Rückschlagventil schützt die Pumpe bei Betriebsstörung vor dem Vollaufen derselben. Der Absorber *A* — ein Glaszylinder — hat eine Höhe von 70 cm und einen Durchmesser von 5 cm. Am Boden befindet sich ein durchlöcherter Porzellankegel, um die Luft zu verteilen. Er ist zu dreiviertel mit Glasperlen (0,6 cm · 0,6 cm) und Glasrohrstückchen gefüllt, *B* ist der Elektro'yseur, bei *D* im Schnitt herausgezeichnet. Die Lauge steht bis etwa zum Rohr 7.

Bei jedem Hub der Pumpe wird die Lauge in *A* etwas gehoben. Dadurch wird ohne besondere

Digitized by Google

andere Vorrichtung die Lauge beständig auf dem Wege 7, 8, 12, 13 oben aus dem Absorber durch den Kathodenraum und von da wieder unten in den Absorber geführt. Die Luft geht bei 6 getrennt vom Wasserstoff ab. Wegen der Schaumbildung hat *A* oben eine Erweiterung. Absorber und Kathodenraum enthalten zusammen etwa 1 l Lauge. 9 und 10 bezeichnen den durch Motor betriebenen Glasrührer.

Der Elektrolyseur bestand wieder aus einem Batterieglas (Höhe 14 cm, ∅ 11 cm) in dem die Tonzelle *C* stand (Höhe 14 cm, ∅ 6,5 cm), in die 200 cm³ des Anolyten gefüllt wurden. Sie wird von der Nickelblechkathode umschlossen, besitzt einen Gummistopfen 20, Gasableitungs- und Proberohr 17 und 18, Zuleitung zur Eisenblechanode 16 (4,5 · 16 cm²) und ein Manometer 19, um bei Analysen auf entwickelte CO_2 evtl. Druckänderungen beobachten zu können.

Der Raum 14 soll einen Kristallisationskasten vorstellen, wie er etwa bei einer technischen Durchführung des Verfahrens angebracht werden könnte, der aber bei den hier beschriebenen Versuchen nicht zur Anwendung kam. Die Lauge würde also normalerweise bei geöffneten Hähnen *a*, *b* und bei geschlossenen Hähnen *c* und *d* diesen Kasten passieren. Durch Kühlung soll hier das Carbonat zum Auskristallisieren kommen. Ist dieses in hinreichendem Maße geschehen, so wird *a* und *b* geschlossen, *c* geöffnet und das feste K_2CO_3 von 14 aus *d* nach dem Anolyten gebracht.

Die Versuche hatten gezeigt, daß ein Katholyt, der 10,5 Äqu. K_2CO_3/L enthielt und der 1,06 normal an freiem KOH war, noch über 90% Stromausbeute zeigte.

Andrerseits ergaben besondere Versuche, daß eine Lauge 10,5 äquivalent an K_2CO_3 und 1 äquivalent an KOH in dem zu verwendenden Absorber Luft von einer Durchströmungsgeschwindigkeit 3 l/Min. vollständig von CO_2 befreite.

Deshalb wurde für die Dauerversuche als Katholyt eine Lösung gewählt: 10,5 äquivalent an K_2CO_3 und 1,07 äquivalent an KOH.

Als Anolyt diente eine Lösung: 2,2 äquivalent an $KHCO_3$ (nahezu gesättigt) und 0,2 äquivalent an K_2CO_3. Diese Lösung war nach Versuch 3 eine solche, bei deren Elektrolyse der stationäre Zustand gemäß Gl. 12 schon vorhanden ist, der bei Verwendung von K_2CO_3 erst nach länger ausdauernder Elektrolyse erreicht wird.

Um bei einem solchen Dauerversuch die Konzentration der Absorberlauge an KOH und damit auch ihre Absorptionsfähigkeit konstant zu halten, müssen wir jederzeit so viel KOH durch den Strom bilden, wie durch die Luftkohlensäure in K_2CO_3 verwandelt wird; wir müssen also die Strömungsgeschwindigkeit der Luft und die Stärke des elektrischen Stromes aufeinander abstimmen.

Ist die Strömungsgeschwindigkeit der Luft = a l/h und ihr Gehalt bei der betreffenden Temperatur = b Äqu. CO_2/l, so sind a · b Äqu. CO_2 pro Stunde zu neutralisieren und dazu ebensoviel Äquivalente KOH vom Strom zu liefern. Da nach (3) 1 Äqu. KOH 1 F = 26,8 Ah zur Bildung benötigt, so muß die Stromstärke

$$J = a \cdot b \cdot 26{,}8 \text{ Amp.}$$

sein. b wurde im Mittel bei 20° zu 0,000033 bestimmt. Daraus folgt

$$J = a \cdot 0{,}000033 \cdot 26{,}8 = 0{,}000885 \cdot a \text{ Amp.}$$

Nach Gl. 12 entsteht für 2 CO_2, die im Katholyten absorbiert werden, im stationären Zustand 1 Na_2CO_3 also für 4 Äqu. CO_2 2 Äqu. Na_2CO_3 oder für 1 Äqu. CO_2 = ½ Äqu. Na_2CO_3 Verlust im Anolyten, der bei dem Dauerversuch ergänzt werden muß. Es müssen also stündlich dem Anolyten

$$\tfrac{1}{2}\,a\,b$$

oder

$$\frac{J}{2 \cdot 26{,}8} \text{ Äqu. } K_2CO_3$$

zugesetzt werden, oder

$$\frac{J \cdot 69}{2 \cdot 26{,}8} = 1{,}29\ J \text{ g}$$

oder pro Ah

$$0{,}0187 \text{ Äqu.} = 1{,}29 \text{ g } K_2CO_3 .$$

Für die folgenden Versuche wurde gemäß Versuch 3 dieser Zusatz auf 0,0202 Äqu. erhöht.

Versuch 5.

Strömungsgeschwindigkeit der Luft 72 l/h = a
J = a · 0,000885 = 72 · 0,000885 = 0,0637 A.
Angewandt 0,063 Amp., Spannung 1,35 bis 1,4 V, Temp. 18° C

I. Katholyt 1000 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter KOH	Äquivalente im Liter K_2CO_3
0	0	1,07	10,530
8	½	1,07	10,543
16	1	1,06	10,560
24	1½	1,08	10,570
32	2	1,07	10,585
40	2½	1,05	10,598
48	3	1,06	10,61
56	3½	1,06	10,623
64	4	1,07	10,635

II. Anolyt 200 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter $KHCO_3$ a	K_2CO_3 a	K_2CO_3 b
0	0	—	—	0,22
8	½	2,26	0,16	—
16	1	2,26	0,08	0,23
24	1½	2,25	0,16	—
32	2	2,25	0,09	0,21
40	2½	2,27	0,15	—
48	3	2,26	0,08	0,21
56	3½	2,25	0,16	—
64	4	2,26	0,07	0,21

a ist die Zusammensetzung der Lösung vor, b nach Zugabe von K_2CO_3.

Digitized by Google

Versuch 6.

Strömungsgeschwindigkeit der Luft 138 l/h = a.
$J = a \cdot 0{,}000885 = 0{,}122$ A.
Angewandt: 0,12 A, Spannung 2,15 bis 2,2 V, Temp. 18° C.

I. Katholyt 1000 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter KOH	K_2CO_3
0	0	1,06	10,54
8,5	1	1,05	10,56
17	2	1,07	10,59
25,5	3	1,04	10,61
34	4	1,05	10,64
42,5	5	1,05	10,67
51	6	1,07	10,60
Unterbrochen und durch Abkühlen auf 0° K_2CO_3 auskristallisieren lassen, dann bei 18° fortgesetzt.			
51	6	0,95	10,40
59,5	7	0,94	10,42
68	8	0,96	10,45
76,5	9	0,95	10,48
85	10	0,95	10,50
93,5	11	0,94	10,53
102	12	0,94	10,55

II. Anolyt 200 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter $KHCO_3$	K_2CO_3 a	K_2CO_3 b
0	0	2,27	0,21	0,21
8,5	1	2,26	0,07	0,21
17	2	2,28	0,07	0,22
25,5	3	2,25	0,09	0,23
34	4	2,24	0,12	0,24
42,5	5	2,26	0,09	0,23
51	6	2,28	0,09	0,22
59,5	7	2,24	0,10	0,22
68	8	2,28	0,08	0,21
76,5	9	2,29	0,07	0,21
85	10	2,26	0,08	0,22
93,5	11	2,27	0,08	0,22
102	12	2,25	0,08	0,21

a ist die Zusammensetzung vor, b nach Zusatz der K_2CO_3-Lösung

Versuch 7.

Strömungsgeschwindigkeit der Luft 192 l/h = a.
$J = a \cdot 0{,}000885 = 0{,}169$ A
Angewandt: 0,17 A, Spannung 2,55 bis 2,6 V, Temp. = 18° C.

I. Katholyt 1000 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter KOH	K_2CO_3
0	0	1,07	10,56
6	1	1,05	10,585
12	2	1,06	10,610
18	3	1,06	10,630
24	4	1,07	10,655
30	5	1,06	10,690
Unterbrochen und K_2CO_3 bei 3° auskristallisieren lassen, dann bei 18° C fortgesetzt.			
30	5	1,06	10,450
36	6	1,07	10,480
42	7	1,07	10,500
48	8	1,06	10,525
54	9	1,04	10,545
60	10	1,06	10,565
66	11	1,07	10,590
72	12	1,06	10,610

II. Anolyt 200 cm³.

Stunden nach Beginn	Amperestunden	Äquivalente im Liter $KHCO_3$	K_2CO_3 a	K_2CO_3 b
0	0	2,27	0,22	—
6	1	2,27	0,08	0,21
12	2	2,26	0,07	0,23
18	3	2,27	0,09	0,22
24	4	2,25	0,08	0,22
30	5	2,27	0,08	0,21
36	6	2,24	0,06	0,21
42	7	2,26	0,07	0,22
48	8	2,26	0,07	0,22
54	9	2,28	0,08	0,21
60	10	2,26	0,07	0,21
66	11	2,27	0,09	0,23
72	12	2,26	0,08	0,22

a ist die Zusammensetzung der Lösung vor, b nach Zusatz von K_2CO_3.

Es zeigt sich also, daß sich ein angenähert konstanter Zustand erhalten läßt.

Es folgen noch zwei Versuche bei denen Stromstärke und Luft-Strömungsgeschwindigkeit nicht richtig aufeinander abgestimmt sind und aus denen hervorgeht, daß wenn $J > a \cdot 0{,}000885$ ist, die OH′ konz. im Katholyten zu, daß wenn $J < a \cdot 0{,}000885$ ist, sie abnimmt.

Versuch 8.

Strömungsgeschwindigkeit der Luft 90 Liter/Std. = a; $J = a \cdot 0{,}000885 = 0{,}0796$ A. Angewandt J = 0,12 A also zu groß. Versuchsbedingungen sonst wie bei Versuch 5. Katholyt 1000 cm³.

Ampere-Stunden	Äquivalente im Liter KOH	K_2CO_3
0	1,05	10,45
1	1,06	10,47
2	1,07	10,49
3	1,09	10,50
4	1,095	10,52
5	1,10	10,54

Versuch 9.

Strömungsgeschwindigkeit der Luft 192 Liter/Std. a; $J = a \cdot 0{,}000885 = 0{,}167$ A. Angewandt J = 0,12 A, also zu klein, Versuchsbedingungen sonst wie bei Versuch 5. Katholyt 1000 cm³.

Ampere-Stunden	Äquivalente im Liter KOH	K_2CO_3
0	1,12	10,56
1	1,11	10,59
2	1,105	10,62
3	1,09	10,65
4	1,08	10,69
5	1,065	10,72

Auch diese Versuche entsprechen den Erwartungen.

Nach Gl. 12 ist zu erwarten, daß aus dem Katholyten Wasser verschwindet nämlich soviel wie in H_2 und O_2 zersetzt wird, und zwar für 4 F 2 Mol oder für 1 A/Std 0,337 cm³. Bei Vers. 7 hätten das nach 72 Stunden r und 4 cm³ sein müssen.

Digitized by Google

Gegen die Erwartung stellte sich aber heraus, daß ein solcher Wasserverlust nicht im Katholyten sondern im Anolyten eintrat, der noch dazu größer war. Bei den angeführten Versuchen mußte infolgedessen in letzterem auch nach jeder Amperstunde eine solche Menge Wasser zugegeben werden, daß nach Zusatz der Carbonatlösung das Niveau seine ursprüngliche Höhe einnahm.

Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaßen. Der Katholyt erfährt durch den Strom eine Konzentrationserhöhung einmal (nach 12) durch den Zuwachs an K_2CO_3 und dann durch den Abgang an H_2O. Der Anolyt dagegen erfährt eine Konzentrationsverminderung durch Abgang an K_2CO_3 bis zum stationären Zustand, den wir dann aufrecht erhalten. Es sind dann während des letzteren durch die Tonzelle die konzentrierte und die verdünnte Lösung in Berührung und es tritt hierbei Osmose ein, die Wasser aus dem Anolyten in den Katholyten treibt und den elektrolytischen Wasserverlust hier mehr als kompensiert — wenigstens bei kleinen Stromstärken. Denn bei den Versuchen, wo das kathodisch gebildete OH' nicht durch strömende Luft sondern durch $NHCO_3$ neutralysiert wurde, trat neben einer Volumenverminderung im Anolyten auch eine Volumenvermehrung im Katholyten auf. Letztere fällt bei durchströmender Luft fort, da diese offenbar Wasserdampf mit sich führt.

Welche Rolle die Osmose spielt, mag aus folgenden Versuchen hervorgehen. Bei denselben wurde in das auch für die elektrolytischen Versuche benutzte Batterieglas die dort gebrauchte Tonzelle gestellt. In letztere kann eine Lösung: 2,2 n-$KHCO_3$, 0,2 n-K_2CO_3 (Anolyt von Vers. 5 bis 7) außerhalb eine Lösung: 10,5 n K_2CO_3, 1,4 n-KOH (Katholyt von Vers. 5 bis 7).

Versuch 10.

Zu Beginn Niveau	Aus dem Anolyten in den Katholyten befördert nach Tagen	cm³ H_2O
innen und außen gleich hoch	1/4	3
	1	12
	9	38
außen 4 cm höher	1/4	2,5
	1	11
	9	37
außen 8 cm höher	1/4	2,5
	1	10
	9	36

Auch ohne Strom geht also durch reine Osmose Wasser aus dem Anolyten in den Katholyten. Möglicherweise spielt aber auch während der Elektrolyse die Elektronenosmose noch eine Rolle.

Der Wasserverlust im Katholyten durch Elektrolyse und durch strömende Luft ist, da beide aufeinander abgestimmt sind, von der Stärke des elektrischen Stromes abhängig, die Osmose nicht. Wieviel Wasser und wo dasselbe ergänzt werden muß, läßt sich deshalb von vornherein nicht berechnen. Das muß sich in der Praxis ergeben. Bei den theoretischen Ableitungen konnte auf die Mitführung von Wasser durch die wandernden Ionen keine Rücksicht genommen werden.

Bei den angeführten Dauerversuchen wäre es günstiger gewesen, wenn mit größeren Luftströmungsgeschwindigkeiten und damit auch mit stärkeren elektrischen Strömen hätte gearbeitet werden können, was aber wegen der beschränkten Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Pumpe nicht möglich war. Mit den Dimensionen der benutzten elektrolytischen Zelle hätte man gut mit 4 A arbeiten können, während in Versuch 7 die maximal angewandte Stromstärke nur 0,17 A betrug. Man hätte also nach

$$a = \frac{1}{0{,}000885} = 4500$$

bei entsprechender Dimension des Absorbers stündlich 4500 l Luft von CO_2 befreien können. Wir nahmen aber von weiteren Versuchen in größerem Ausmaße Abstand, da wir glaubten, daß die Brauchbarkeit des Verfahrens auch im technischen Umfang durch die ausgeführten hinreichend erwiesen ist.

Als Anoden wurden verschiedene Materialien ausprobiert. Platin kommt wegen seines Preises nicht in Frage. Nickel, verchromtes Eisen, Nickelstahl, Chromnickelstahl, Blei, Kohle und Graphit werden angegriffen. Mit Eisen waren wir anfangs auch nicht zufrieden, weshalb wir nach anderen Materialien suchten. Erst als wir chloridfreien Elektrolyten benutzten, konnten wir an einfachen Eisenblechen nicht den mindesten Angriff beobachten. Schon bei 0,5% KCl schied sich innerhalb weniger Minuten ein weißer Niederschlag ab, der sich bald verstärkte und sich als grünliche Schicht am Boden sammelte. Dagegen waren Konzentrationen von 0,05% ohne Einfluß. Allerdings haben wir mit geringen Stromdichten gearbeitet. Besonders angestellte Versuche mit nahezu gesättigten Bicarbonatlösungen zeigten indessen, daß selbst bei Stromdichten bis zu 0,2 A/cm² der Elektrolyt über längere Zeit nur eine schwach gelbliche Färbung annahm, indem die Temperatur auf 60° C stieg. Die gleiche Färbung tritt auch bei geringeren Stromdichten auf, wenn der Elektrolyt allzu stark an Salz verarmt.

5. Ausblick für die Verwendung in der Technik.

Bei der Durchführung im technischen Ausmaß kommt es in erster Linie darauf an, daß der Katholyt nicht unter eine bestimmte Grenze an KOH verarmt. Diese ist durch die Konzentration bestimmt, bei der noch eine völlige Absorption der Luftkohlensäure stattfindet. Sie kann mit den Dimensionen des Absorbers variieren. Bei unseren Versuchen wurde von vornherein KOH bis zu einer Konzen-

Digitized by Google

tration = 1 normal zugesetzt. Außerdem wurde als Anolyt Bicarbonat benutzt. Technisch wird man am besten so verfahren, daß man von K_2CO_3-Lösung im Absorber und in den beiden Elektrodenräumen ausgeht.

Dabei wird man als Katholyt eine konzentrierte, als Anolyt eine verdünnte etwa 3 n-K_2CO_3-Lösung wählen. Denn zu Anfang entsteht nach (2) mehr Bicarbonat als Carbonat verschwindet und man läuft bei konzentrierterem Anolyten Gefahr, daß das Bicarbonat an der Anode auskristallisiert. Zunächst wird die Luft durch den Absorber getrieben und die Stromstärke soweit gesteigert, bis sie CO_2-frei abgeht. Ist dieses eingetreten, so bestimmt man den KOH-Gehalt des Katholyten und diesen hält man nun durch Regulierung der Stromstärke dauernd aufrecht. Kennt man die Strömungsgeschwindigkeit der Luft in Liter/Std. = a und deren Gehalt an CO_2 Äquivalente/Liter b, so kann man sofort mit der Stromstärke auf einen Wert, wie er sich nach dem oben Gesagten berechnet,

$$J = a\,b\,26{,}5 \text{ Amp}$$

heruntergehen. Heruntergehen muß man deshalb, weil man zuvor durch den Strom nicht nur soviel KOH gebildet hat, wie zur Neutralisation der CO_2, sondern auch noch soviel, wie zur Erzeugung einer bestimmten Dauerkonzentration nötig war, weil wir keine KOH von Anfang an zugesetzt hatten. Durch anfängliche häufigere Kontrolle wird sich bald ein stationärer Zustand einstellen lassen, bei dem es nur noch einer seltenen Kontrolle bedarf. Kleinere Schwankungen im KOH-Gehalt schaden natürlich nicht.

Vermindert sich die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, so stellt sich — immer bei Konstanthaltung von J — automatisch ein neuer stationärer Zustand ein mit höherem KOH-Gehalt, indem das Anwachsen von KOH durch die damit verbundene Verminderung der Stromausbeute schließlich kompensiert wird. Steigt die Strömungsgeschwindigkeit, so führt das zu einem stationären Zustand mit geringerem KOH-Gehalt, indem das Absinken an KOH durch eine höhere Stromausbeute schließlich aufgehalten wird. Hat man allerdings die KOH-Konzentration von Anbeginn auf einen Wert eingestellt, bei dem die Stromausbeute schon nahe an 100% gelegen ist, so ist bei größerer Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft Gefahr vorhanden, daß die CO_2 nicht völlig entfernt wird.

Die Beförderung des im Katholyten auskristallisierten K_2CO_3 braucht nur in größeren Zeitintervallen zu geschehen. Geht man nämlich von einer K_2CO_3-Lösung als Anolyt aus, so bedarf es zunächst geraumer Zeit, bis sich der stationäre Zustand gemäß (12) automatisch eingestellt hat.

Es ist nun nicht nötig, diesen dauernd zu erhalten, denn es ist ja noch Bicarbonat da, welches nach 10 zersetzt werden kann. Eine zu starke Verarmung des letzteren wird sich in einer erheblichen Steigerung der Spannung kenntlich machen und man wird dann alsbald den Moment kennen lernen, in dem unbedingt das Carbonat zugesetzt werden muß. Gibt man das Carbonat nach Erweichung des stationären Zustandes in Anolyten nicht kontinuierlich aus dem Katholyten hinzu, so wird auch der Vorgang nicht gemäß (12) dauernd, sondern diskontinuierlich die den der Gleichung (12) voraufgehenden Stadien 1, 2, 3 verlaufen und sich nach jedem Carbonatzusatz wiederholen, was aber insgesamt auch den Vorgang 12 ergibt.

Die Zeit, die vom Beginn bis zu dem Moment verstreicht, in dem im Anolyten die Bicarbonatkonzentration wieder abnimmt, in dem es sich also empfiehlt, das im Katholyten auskrystallisierte Carbonat dem Anolyten wieder einzuverleiben, wird um so größer sein, je größer bei gegebener Stromstärke das Anolytvolumen ist. Nun hat man ein Interesse daran, daß dieser Transport des Carbonates nicht zu häufig stattfindet, zumal ihm Zeit zur Kristallisation gelassen werden muß. Da man den Anodenraum nicht über ein bestimmtes Maß vergrößern kann, so wird es zweckmäßig sein, auch den Anolyten von einem Vorratsgefäß aus beständig durch den Elektrolyseur fließen zu lassen, zumal man dann in jenes in gewissen Zeiten das im Katholyten auskristallisierte Carbonat geben kann, wo es sich beim Durchströmen wieder löst.

Wesentlich einfacher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man Gase von CO_2 befreien will, die reicher an diesem sind als die Luft. Dem Anolyten entströmt aber in jedem Falle keine reine, sondern mit Sauerstoff vermischte Kohlensäure.

Interessant sind vielleicht noch folgende rohen Rechnungen.

Es handle sich um eine Anlage, in der 1800 m³ Luft mit 0,04 Volum % CO_2 stündlich von CO_2 zu befreien sind (20°C), das sind 720 l = 3 Mol CO_2.

Nach (12) brauchen 2 Mol CO_2 4 F, also 30 Mol 1620 A stündlich. Rechnet man bei einer Stromdichte von 0,08 A/cm² mit 6 Volt Spannung, so bedarf man einer Leistung von 9,72 Kilowatt.

In einem Tage fließen 38880 Ah. Dies bedingt täglich nach (12) eine Auskristallisation, wenn von carbonatgesättigter Lösung im Katholyten ausgegangen wird, von 49,8 Kilo K_2CO_3, die in dem Anolyten gelöst werden müssen und einen Verbrauch von 72 Kilo $KHCO_3$ im Anolyten.

1 l Wasser löst bei 20°C 330 g $KHCO_3$, 72 kg beanspruchen also rund 220 l. Würden wir das Anolytvolumen gerade so groß wählen, so würde im Dauerbetrieb die Konzentration innerhalb eines Tages auf Null absinken. Man wird daher, will man nur alle Tage Carbonat zugeben, das Anolytvolumen mindestens doppelt so groß nehmen.

Trifft man, wie oben angegeben, die Anordnung, daß von einem Vorratsgefäß aus der Anolyt

Digitized by Google

durch den Elektrolyseur dauernd fließt, so kann man das Volumen unabhängig von den Ausmaßen des Elektrolyseurs beliebig steigern. Letztere richten sich dann nur nach der Stromdichte. Soll dieselbe 0,08A/cm² sein, so braucht man eine Elektrodenoberfläche von etwa 2 m², also etwa eine Anode von 1 m² beiderseitig ausgenutzt zwischen 2 je 1 m² großen Kathoden. Das ergibt einen Elektrolyseur von nicht erheblichen Dimensionen, wenn man die Elektroden nahe stellt, was wegen der Spannungsersparnis an sich zu empfehlen ist.

Über die Größe des Absorbers läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Schätzungsweise dürfte bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1800 m³/h ein Absorber von etwa 3 m³ genügen. Da die Absorberlauge 1 m an KOH ist, so enthält der Absorber 3000 Mole KOH, und da in der Stunde 60 Mole durch CO_2 vernichtet werden, so geht seine Konzentration nur auf 0,9 m zurück, selbst wenn die Zirkulation eine Stunde aussetzen sollte. Dahingegen würde die Konzentration der Lauge im Kathodenraum für diesen Fall unzulässig ansteigen. Faßt dieser Raum z. B. 100 l mit 100 Molen KOH, so würde, da in einer Stunde 60 Mole KOH gebildet werden, die OH'-Konzentration von 1 m auf 1,6 m steigen. Man sieht aber, daß die Zirkulation aus dem Absorber nach dem Elektrolyseur nicht allzu intensiv zu sein braucht. Erneuert sich die Lauge im Kathodenraum beim Durchfließen x-mal in der Stunde, so ist ihre Normalität $1 + \frac{0,6}{x}$.

Um das im Katholyten angereicherte K_2CO_3 zur Kristallisation zu bringen und ausschöpfen zu können, wird es zweckmäßig sein, in den Zirkulationsweg Kästen einzuschalten, die man abwechselnd tagweise ausschließen kann.

Dresden und Dortmund, Sept. 1918.

(Eingegangen 1. Oktober 1928.)

DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DEN PHYSIKALISCHEN KONSTANTEN EINER FLÜSSIGKEIT.

Von *W. Perschke.*

I.

In der Literatur ist eine Reihe von empirischen Beziehungen logarithmischer Form bekannt, die zwischen zwei verschiedenen physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit oder zwischen einer physikalischen Konstanten und der Temperatur existieren; diese Beziehungen sind gewöhnlich für nichtassoziierte Flüssigkeiten gültig.

Bis heute sind solche empirische Beziehungen nicht durch irgendein Gesetz miteinander verbunden, und jede von ihnen ist von ihrem Forscher unabhängig von den früher bestätigten entdeckt worden.

Indessen existiert ein allgemeines Gesetz, das eine Grundlage für alle betrachteten Beziehungen bildet; jede physikalische Konstante einer Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur nach der Gleichung

$$\lg X = a + b \lg t_\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo t_λ die kritische Temperatur ist, die um die Temperatur t, für die der Wert von der physikalischen Konstante X gilt, vermindert ist; a und b für jede Konstante, und, allgemein, für jede Flüssigkeit besondere Koeffizienten sind. In einzelnen Fällen sind die Werte von b für eine und dieselbe Konstante und verschiedene Flüssigkeiten gleich oder annähernd gleich, z. B. für Gruppen von verwandten Stoffen (homologe Reihen organischer Verbindungen: Benzol und seine Haloidderivate; verflüssigte Gase usw.).

Das Gesetz, das durch Gleichung (1) ausgedrückt ist, ist von mir an einer großen Zahl von Flüssigkeiten für vier physikalische Konstanten: Dichte (die um die Dichte d seines gesättigten Dampfes verkleinert ist; D—d), Oberflächenspannung (γ), Viscosität (η) und Verdampfungswärme (λ), und an einigen Flüssigkeiten für drei physikalische Konstanten: spezifische Wärme (c), Brechungsexponent (n) und Schallgeschwindigkeit (s), geprüft.

Es ist nötig darauf hinzuweisen, daß die Werte der erwähnten Konstanten für verschiedene Temperaturen, die in der Tabellenliteratur angeführt sind, durchaus nicht vollständig sind; weiterhin sind von verschiedenen Autoren für dieselben Daten oft sehr verschiedene Werte angegeben; besonders bezieht sich dieses auf die drei letzten Konstanten. Außerdem mußte man bei den Berechnungen, von denen in dem zweiten Teile dieser Arbeit die Rede ist, sehr oft die nötigen Daten interpolieren, da die Werte für zwei physikalische Konstanten im allgemeinen nicht für gleiche Temperaturen gegeben sind.

Aber trotzdem sind die Ergebnisse der Berechnungen (für nichtassoziierte und auch für assoziierte Flüssigkeiten) in einem großen Teil der Fälle ganz befriedigend. Die Werte für den Koeffizienten a zeigen fast stets einen „Gang“: sie steigen (bzw. fallen) zuerst um ein Geringes, gehen durch ein Maximum (bzw. Minimum), um dann ebenso um ein Geringes zu fallen (bzw. zu steigen).

Diesen „Gang“ kann man nicht durch die Ungenauigkeit der Tabellenwerte erklären: er beruht wahrscheinlich in der Ungenauigkeit des Gesetzes (1) selbst, das man als ein annäherndes betrachten muß.

Um Platz zu sparen, sind aus meinem großen Material, nur die Tabellen für wenige Flüssigkeiten (assoziierte und nichtassoziierte) angeführt.

Digitized by Google

Zur Berechnung wurden hauptsächlich die Daten aus den Landolt-Börnstein-Roth-Scheelschen Tabellen[1]) und auch einigen neuen Arbeiten (in jedem Falle besonders angeführt) benutzt.

Bei den Berechnungen wurden folgende Werte für t_k benutzt:

Benzol	291,7	Wasser	374,2
Äthyläther	193,6	Chloroform	262,5
Hexan	234,8	Sauerstoff	− 118,8
Essigsäure	321,6	Stickstoff	− 147,1
Äthylalkohol	243,1		

1. Die Beziehung zwischen Dichte und Temperatur:

$$\lg (D-d) = a_1 + b_1 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Benzol		Äthyläther		Hexan		Essigsäure	
b_1 = 0,3078		b_1 = 0,2997		b_1 = 0,2988		b_1 = 0,3909	
t	$-a_1$	t	$-a_1$	t	$-a_1$	t	$-a_1$
10	0,8050	0	0,8190	0	0,8779	0	0,7275
30	8058	10	8192	20	8779	30	7276
50	8065	20	8191	40	8779	60	7280
70	8057	30	8190	60	8779	90	7278
80	8050					110	7276
Mitt.	0,8056	Mitt.	0,8191	Mitt.	0,8779	Mitt.	0,7277

Äthylalkohol		Wasser		Sauerstoff		Stickstoff	
b_1 = 0,2386		b_1 = 0,1486		b_1 = 0,3130		b_1 = 0,3009	
t	$-a_1$	t	$-a_1$	$-t$	$-a_1$	$-t$	$-a_1$
0	0,6630	15	0,3802	203	0,5096	203	0,6002
10	6631	30	3790	193	5102	193	6010
30	6632	50	3784	183	5095	183	6002
50	6631	70	3789				
70	6630	90	3802				
Mitt.	0,6631	Mitt.	0,3793	Mitt.	0,5098	Mitt.	0,6005

Wie man aus den angeführten Tabellen ersieht (und wie auch aus den hier nicht angeführten folgt), schwammen die Werte für den Koeffizienten b_1 für nichtassoziierte und solche assoziierte Flüssigkeiten, die im betrachteten Intervalle ihren Assoziationsgrad nicht verändern (Essigsäure) um 0,3; für andere assoziierten Flüssigkeiten ist b_1 bedeutend kleiner und unbeständig.

2. Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Temperatur:

$$\lg \gamma = a_2 + b_2 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Diese Gleichung ist von Verschaffelt und F. der Block angegeben[2]).

Benzol		Äthyläther		Essigsäure		Äthylalkohol	
b_2 = 1,2962		b_2 = 1,3064		b_2 = 1,1203		b_2 = 0,9015	
t	$-a_2$	t	$-a_2$	t	$-a_2$	t	$-a_2$
11,2	1,7076	20	1,7093	26	1,3365	20	0,7741
46,0	7057	30	7083	55	3375	40	7749
78,0	7040	40	7086	70	3392	60	7742
80,0	7076			98,5	3365	80	7741
Mitt.	1,7062	Mitt.	1,7087	Mitt.	1,3374	Mitt.	0,7743

[1]) 5. Aufl. (1923) und 1 Ergänzungsband (1927).
[2]) Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. **159**, 265.

Wasser		Sauerstoff		Stickstoff	
b_2 = 0,8117		b_2 = 1,2054		b_2 = 1,2106	
t	$-a_2$	t	$-a_2$	t	$-a_2$
10	0,2220	203	1,0572	203	1,0930
30	2196	193	0579	193	0943
60	2190	183	0572	183	0930
80	2195				
100	2220				
Mitt.	0,2204	Mitt.	1,0574	Mitt.	1,0934

Die Werte von b_2 für nichtassoziierte Flüssigkeiten sind nahe gleich 1,30, für verflüssigte Gase gleich 1,21 und für assoziierte Flüssigkeiten unbeständig und kleiner als 1,00.

3. Die Beziehung zwischen Viscosität und Temperatur:

$$\lg \eta = a_3 + b_3 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)^1)$$

Benzol		Äthyläther		Hexan	
b_3 = 2,8703		b_3 = 1,6621		b_3 = 1,8978	
t	$-a_3$	t	$-a_3$	t	$-a_3$
10	9,1480	0	6,3313	0	6,8960
30	1860	10	3348	20	9125
50	1933	20	3332	30	9151
70	1779	30	3313	40	9122
80	1490			60	8961
Mitt.	9,1708	Mitt.	6,3326	Mitt.	6,9104

Äthylalkohol		Wasser	
b_3 = 3,7038		b_3 = 5,4019	
t	$-a_3$	t	$-a_3$
0	10,5876	10	15,7197
10	6035	20	7688
30	6231	40	8191
50	6197	60	8172
70	5878	80	7838
		100	7196
Mitt.	10,6073	Mitt.	15,7713

Die Gleichung (3), die einzige von allen analogen Gleichungen, gibt schlechte Ergebnisse; die Werte von b_3 schwanken in großen Intervallen.

4. Die Beziehung zwischen Verdampfungswärme und Temperatur:

$$\lg \lambda = a_4 + b_4 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Da diese Gleichung schon von M. Hemptinne[2]) angegeben ist, kann man sich hier mit ihrer Anwendung für zwei Stoffe — C_6H_6 und O_2 — begnügen.

Benzol		Sauerstoff	
b_4 = 0,4670		b_4 = 0,2938	
t	a_4	$-t$	a_4
0	0,8864	183	1,1759
20	8834	190	1751
30	8838	195	1751
50	8848	200	1753
80	8864	205	1759
Mitt.	0,8850	Mitt.	1,1755

[1]) Siehe auch die Arbeit von Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 2, 196 (1927) (referiert Phys. Ber., S. 15, 1928).
[2]) Bull. Acad. roy. Belgique [5] 12, 296 und auch Verschaffelt, loc. cit.

Digitized by Google

5. Die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und Temperatur:

$$\lg c = a_5 + b_5 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Benzol		Chloroform[1]		Äthyläther		Äthylalkohol	
$b_5 = -0{,}9526$		$b_5 = -0{,}3805$		$b_5 = -0{,}1417$		$b_5 = -0{,}8796$	
t	a_5	t	a_5	t	a_5	t	a_5
5,4	1,9275	20	0,2713	− 50	0,0517	− 20	1,8320
10	9429	30	2701	− 2	0432	0	8365
20	9379	40	2700	0	0476	20	8388
40	9138	50	2713	30	0517	40	8414
60	9120					60	8320
65	9270						
Mitt.	1,9251	Mitt.	0,2707	Mitt.	0,0486	Mitt.	1,8361

Die Prüfung der Gleichung (5) wird dadurch stark erschwert, daß man nur für wenige Flüssigkeiten befriedigend genaue Werte für die spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen kennt.

6. Die Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Temperatur:

$$\lg n = a_6 + b_6 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Benzol		Äthyläther		Chloroform	
$b_6 = 0{,}1195$		$b_6 = 0{,}0699$		$b_6 = 0{,}0957$	
t	$-a_6$	t	$-a_6$	t	$-a_6$
8,5	0,11429	15,0	0,02535	12,5	0,06800
12,3	11449	17,1	02538	20,0	06790
16,0	11431	21,3	02534	22,4	06800
20,0	11428				
Mitt.	0,11434	Mitt.	0,02536	Mitt.	0,06793

Äthylalkohol		Wasser	
$b_6 = 0{,}0664$		$b_6 = 0{,}04287$	
t	$-a_6$	t	a_6
0	0,02190	20	0,01553
6,8	02199	40	01587
17,5	02214	60	01586
19,8	02190	80	01572
		90	01553
Mitt.	0,02198	Mitt.	0,01570

Mit Ausnahme von Wasser fehlen die Werte für die Brechungsexponenten bei Temperaturen, die größer als 20—25° C sind; a_6 ist für Wasser positiv.

7. Die Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit und Temperatur:

$$\lg s = a_7 + b_7 \lg t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Schallgeschwindigkeit für Wasser wächst mit der Temperatur, für die anderen drei Flüssigkeiten vermindert sie sich; deshalb ist für Wasser b_7 negativ.

[1]) Die Werte für c sind der Arbeit von Williams und Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1490 (1925) entnommen.

Benzol		Äthyläther[1])		Äthylalkohol[1])		Wasser[2])	
$b_7 = 0{,}8874$		$b_7 = 0{,}7476$		$b_7 = 0{,}5700$		$b_7 = -0{,}7546$	
t	a_7	t	a_7	t	a_7	t	a_7
0	0,9595	0	1,3375	0	1,7258	5	5,0954
10	9577	10	3353	20	7222	15	0977
30	9576	20	3359	40	7218	25	0978
50	9574	30	3376	60	7224	35	0953
70	9594			80	7258		
Mitt.	0,9583	Mitt.	1,3366	Mitt.	1,7236	Mitt.	5,0966

II.

Aus den Gleichungen (1) bis (7), die paarweise genommen sind, kann man eine logarithmische Beziehung zwischen zwei beliebigen physikalischen Konstanten der Flüssigkeit erhalten, indem man $\lg t_1$ ausschließt: wenn X und Y zwei solche Konstanten sind, so kann man schreiben:

$$\lg X = a_x + b_x \lg t_1$$
$$\lg Y = a_y + b_y \lg t_1,$$

hieraus folgt unmittelbar:

$$\lg X = p + q \lg Y \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

wo für die Koeffizienten p und q gilt:

$$p = \frac{a_x b_y - a_y b_x}{b_y}; \qquad q = \frac{b_x}{b_y}.$$

Aus den 21 Beziehungen der Formel (II), die für die sieben in dem ersten Teil dieser Arbeit betrachteten Konstanten möglich sind, habe ich acht, andere Forscher (Macleod, Herz) zwei Beziehungen geprüft; ohne die Tabellen anzuführen, werde ich ferner diese zehn Gleichungen kurz besprechen.

1. Dichte und Oberflächenspannung:

$$\lg(D - d) = p_1 + q_1 \lg \gamma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die Gleichung ist von Macleod[3]) angegeben; aus den 37 Flüssigkeiten ist für 32 der Koeffizient q_1 gleich 0,25; für andere 5 Flüssigkeiten ist q_1 nahe gleich dieser Größe. Wie von mir gezeigt wurde, ist die Gleichung für flüssige Metalle (Hg, Pb) und verflüssigte Gase anwendbar.

Der Koeffizient p_1 (und somit a_1 und a_2 von den Gleichungen 1 und 2) hängt von den Molekulargewichten ab, was man am Beispiel von Benzol, Toluol und ihren Haloidderivaten ersehen kann:

	M	$-p_1$		M	$-p_1$
Benzol	78,0	0,420	Toluol	92,1	0,424
Chlorbenzol	112,0	0,337	Chlortoluol	126,5	0,351
Brombenzol	157,0	0,218	Bromtoluol	171,0	0,239
Jodbenzol	204,0	0,132	Jodtoluol	218,0	0,165

Die Beziehung p_1 von M kann durch die Formel

$$p_1 = \lg \varphi + \tfrac{2}{3} \lg M$$

ausgedrückt werden, wo φ eine Konstante ist.

[1]) Die Werte für s sind der Arbeit von B. N. Szeenivasaiah, Indian Journ. Phys. **1**, 255, entnommen.

[2]) Die Werte für s sind der Arbeit von Hubbard und Loomis, Nature **120**, 189 (1927), entnommen.

[3]) Trans. Faraday Soc. **19**, 38.

Digitized by Google

2. Dichte und Verdampfungswärme:

$$\lg(D - d) = p_2 + q_2 \lg \lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Diese Gleichung wurde früher von Bakker[1]) gegeben; von mir ist sie an 20 Flüssigkeiten (assoziierten und nichtassoziierten) mit gutem Erfolge geprüft.

W. Herz[2]) hat eine Gleichung von der Form

$$\frac{N \cdot D}{M\sqrt{\lambda}} = \text{const} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9a)$$

gegeben, wo N die Avogadrosche Zahl, M Molekulargewicht, D Dichte und λ Verdampfungswärme sind.

Die Gleichung (9) würde in dem Falle mit (9a) identisch, daß man die Größe d vernachlässigt und q_2 gleich 0,5 setzt; aber letzteres ist durchaus nicht der Fall, für die Mehrzahl der Flüssigkeiten ist q_2 von 0,6 bis 0,7 und für verflüssigte Gase sogar 1,1 gleich.

Die Werte für p_2 stehen mit dem Molgewichte im Zusammenhang, was man aus folgender Tabelle für Benzol und seine Derivate sehen kann:

	M	$-p_2$
Benzol	78,0	1,470
Fluorbenzol . . .	96,0	1,357
Chlorbenzol . . .	112,5	1,319
Brombenzol . . .	157,0	1,085
Jodbenzol	204,0	0,973

Die Beziehung von p_2 zu M kann durch die Formel

$$p_2 = \lg \psi + \lg M$$

ausgedrückt werden, wo ψ eine Konstante ist.

3. Dichte und Viscosität:

$$\lg(D - d) = p_3 + q_3 \lg \eta \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Gleichung ist von mir an 8 Flüssigkeiten (assoziierten und nichtassoziierten) mit gutem Ergebnis geprüft. Herz[3]) hat eine Beziehung zwischen Dichte und Viscosität angegeben:

$$\frac{M\sqrt[6]{\eta}}{ND} = \text{const} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10a)$$

wo N Avogadrozahl, M Molekulargewicht, D Dichte und η Viskosität bedeuten.

Für eine Reihe von assoziierten Flüssigkeiten hat q_3 wirklich diesen Wert, für nichtassoziierte Flüssigkeiten aber ist q_3 viel kleiner.

Die Koeffizienten p_3 hängen von M ab, was man bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen ersieht.

4. Dichte und spezifische Wärme:

$$\lg(D - d) = p_4 + q_4 \lg c \quad . \quad . \quad (11)$$

Diese Beziehung konnte ich nur an 2 Flüssigkeiten — Benzol und Äthylalkohol — prüfen, da für andere Stoffe die nötigen Daten fehlen.

Für beide Flüssigkeiten sind die Koeffizienten p_4 gut konstant.

5. Dichte und Brechungsexponent:

$$\lg(D - d) = p_5 + q_5 \lg n \quad . \quad . \quad (12)$$

Die Beziehung ist an 4 Flüssigkeiten: Benzol, Chloroform, Äthylalkohol und Wasser, geprüft; für andere Flüssigkeiten fehlen die Werte von n bei verschiedenen Temperaturen. Um über der Beständigkeit des Koeffizienten p_5 zu urteilen, genügt es zu sagen, daß für H_2O (im Temperaturintervalle 5^0 bis 98^0) die extremen Werte für n eine Differenz von 1,1% geben, die extremen Werte für (D — d) sogar eine Differenz, die größer als 4% ist, während sich die einzelnen Werte für p_5 um weniger als 0,1% voneinander unterschieden.

6. Dichte und Schallgeschwindigkeit:

$$\lg(D - d) = p_6 + q_6 \lg S \quad . \quad . \quad (13)$$

Die Gleichung konnte nur an 2 Flüssigkeiten geprüft werden. Der Koeffizient p_6 ist für Benzol innerhalb 0,12% und für Wasser innerhalb 0,25% konstant.

7. Viskosität und Oberflächenspannung:

$$\lg \eta = p_7 + q_7 \cdot \lg \gamma \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Die Gleichung (14) ist an 16 Flüssigkeiten bestätigt; nur für 3 Flüssigkeiten schwanken die Werte für p_7 mehr als um 1% seiner Größe; für die anderen sind die Schwankungen weniger als 0,8%.

Man muß aber hier sagen, daß diese Gleichung von allen betrachteten Beziehungen die schlechtesten Resultate gibt.

8. Verdampfungswärme und Oberflächenspannung:

$$\lg \lambda = p_8 + q_8 \lg \gamma \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Diese Gleichung ist von Herz[1]) gegeben und geprüft.

9. Verdampfungswärme und Viscosität:

$$\lg \lambda = p_9 + q_9 \lg \eta \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Ist mit befriedigenden Resultaten an 4 Flüssigkeiten geprüft.

10. Schallgeschwindigkeit und Verdampfungswärme:

$$\lg s = p_{10} + q_{10} \lg \lambda \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Diese Beziehung war zuerst von Bogdan[2]) in der Form:

$$s = k\sqrt{\lambda}$$

gegeben. Von mir ist sie an 3 Flüssigkeiten geprüft.

[1]) Inaugural-Dissertation, 1888.
[2]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **169**, 173 (1928).
[3]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **168**, 89 (1928).

[1]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **155**, 348 (1926).
[2]) Bull. Acad. Roumaine **2**, 30 (1923).

Digitized by Google

11. Schallgeschwindigkeit und Viskosität:

$$\lg s = p_{11} + q_{11} \lg \eta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Eine interessante Beziehung, die an 3 Flüssigkeiten geprüft ist; die Werte für p_{11} schwanken für Benzol um 0,36%, für Äthyläther um 0,05% und für Wasser um 0,03% seiner Größe.

III.

Aus den zwei Gleichungen der Form (I) kann man eine Beziehung zwischen zwei beliebigen physikalischen Konstanten und der Temperatur, z. B. die Beziehung der Art von Ramsay und Shields, ableiten, indem man von der Gleichung

$$\lg \gamma = a_2 + b_2 \lg t_j$$

die Gleichung

$$\lg (D - d) = a_1 + b_1 \lg t_j$$

abzieht. Nach Umformung erhält man:

$$\frac{\gamma}{D - d} = v t_1^u,$$

wo $v = 10^{a_2 - a_1}$ und $u = b_2 - b_1$ sind.

Für nichtassoziierte Flüssigkeiten, assoziierte Flüssigkeiten und verflüssigte Gase hat v die Werte 0,13, 0,78 und 0,3; u hat die Werte 1,0, 0,66 und 0,9.

Weiter kann man durch Kombination der Gleichungen der Form (II) miteinander oder mit den Gleichungen der Form (I) verschiedene Beziehungen von mehr als drei Konstanten erhalten.

Wie man aus dem Gesagten ersieht, ist eine weitere „Entdeckung" der empirischen Beziehungen von der Form (I) oder (II) oder der von ihnen abgeleiteten Formeln ohne Interesse, da sie alle aus dem Grundgesetze (1) folgen und vorausgesehen und auf mathematischem Wege abgeleitet werden können.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß einer Reihe von empirischen Beziehungen logarithmischer Form zwischen verschiedenen physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit ein allgemeines Gesetz der Änderung jeder physikalischer Konstante mit der Temperatur

$$\lg X = a + b \lg t_j$$

zugrunde liegt, wo t_j gleich der kritischen Temperatur ist, die um die Temperatur t, für die der Wert von der Konstante X gilt, vermindert ist; a und b sind für jede Konstante und Flüssigkeit besondere Koeffizienten.

2. Dieses Gesetz ist an 7 physikalischen Konstanten: Dichte (die um die Dichte ihres gesättigten Dampfes verkleinert ist), Oberflächenspannung, Viskosität, Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Brechungsexponent und Schallgeschwindigkeit, mit gutem Ergebnisse geprüft.

3. Es wird gezeigt, daß aus den Gleichungen der Form (I) verschiedene Beziehungen zwischen zwei und mehreren physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit folgen; eine Reihe solcher Beziehungen ist zum ersten Male gegeben.

Swerdlowsk, U. d. S. S. R. Laboratorium f. phys. Chemie. Uraler polytechnisches Institut.

Juni 1928.

(Eingegangen 20. September 1928.)

DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN DER SPEZIFISCHEN DREHUNG UND DEM BRECHUNGSEXPONENTEN EINER LÖSUNG.

Von *W. Perschke.*

Oseen[1]) hat auf theoretischem Wege eine Beziehung zwischen der spezifischen Drehung (α) und dem Brechungsexponenten n einer Lösung

$$\frac{\alpha}{n^2 + 2} = \text{const} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gegeben, die bei ein und derselben Wellenlänge und Temperatur und bei verschiedenen Konzentrationen gültig ist.

Nach den Bedingungen der Ausführung existiert diese Beziehung nur in dem Falle, daß die optisch-aktiven Moleküle nicht assoziieren und keine Solvate geben, was wahrscheinlich niemals der Fall ist.

Experimental wurde die Beziehung (1) von zwei Forschern — Wetterfors[2]) und Gumprich[3]) — geprüft und nicht bestätigt: die ausgeführten Versuche haben gezeigt, daß das Verhältnis zwischen $(n^2 + 2)$ und $|\alpha|$ sich um mehr als 100% bei der Änderung der Konzentration der Lösung um 30 mal ändert und niemals konstant bleibt. Demgemäß existiert eine von der Konzentration unabhängige Beziehung gewöhnlicher logarithmischer Form zwischen den zwei obengenannten physikalischen Konstanten einer Lösung

$$\lg |\alpha| = a + b \lg n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo a und b Koeffizienten sind, annähernd gleich für ein und denselben optisch-aktiven Stoff und ein und dasselbe Lösungsmittel und für verschiedene Wellenlängen.

Diese Beziehung ist analog den Beziehungen, die zwischen jeden zwei beliebigen physikalischen Konstanten einer reinen Flüssigkeit existieren.

In den Tabellen 1 bis 3 habe ich die Werte aus der Arbeit von Gumprich benutzt; in der ersten Kolonne sind die Konzentrationen c der Lösungen angegeben; λ bedeutet die Wellenlänge.

[1]) Ann. d. Physik 48, 1 (1915).
[2]) Ztschr. Physik 8, 229 (1922).
[3]) Physikal. Ztschr. 24, 434 (1923).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Campher in Äthylalkohol ($t = 19^0$).

c	$\lambda = 589$ $b = 3{,}066$ a	$\lambda = 546$ $b = 2{,}947$ a
5,01	1,2135	1,3365
7,02	2138	3373
9,99	2134	3370
19,97	2145	3368
30,02	2144	3400
40,00	2147	3356
50,03	2135	3365
Mittel	1,2140	1,3371

Die einzelnen Werte für a unterscheiden sich voneinander weniger als um $0{,}1\,^0/_0$.

Tabelle 2.

Campher in Benzol ($t = 19^0$).

c	$\lambda = 589$ $b = -18{,}802$ a	$\lambda = 546$ $b = -16{,}064$ a
5,01	4,9053	4,5556
6,98	9086	5599
10,00	9076	5595
19,97	9096	5609
29,98	9094	5607
40,01	9087	5605
50,00	9054	5556
Mittel	4,9078	4,5589

Die einzelnen Werte für a unterscheiden sich voneinander in der zweiten Kolonne weniger als um $0{,}1\,^0/_0$ und in der dritten Kolonne nicht mehr als um $0{,}12\,^0/_0$.

Tabelle 3.

Weinsäure in Wasser ($\lambda = 589$).

c	$t = 14{,}5°$ $b = -14{,}366$ a	c	$t = 20°$ $b = -13{,}149$ a
1,07	2,9705	2,02	2,8245
2,87	9646	5,01	8230
4,94	9647	10,02	8249
7,14	9681	20,05	8281
7,55	9681	30,09	8321
10,28	9705	40,09	8296
Mittel	2,9678	50,11	8241
		60,04	8246
		Mittel	2,8264

Die einzelnen Werte für a unterscheiden sich voneinander in der zweiten Kolonne nicht mehr als um $0{,}2\,^0/_0$ und in der vierten Kolonne um $0{,}25\,^0/_0$, wenn man den Wert von a für $c = 30{,}09$ als wahrscheinlich ungenauen nachläßt.

Bei reinen Flüssigkeiten liegt allen logarithmischen Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten ein allgemeines Gesetz der Änderung jeder physikalischen Konstante mit der Temperatur[1]) zugrunde; analog diesem kann man voraussetzen, daß bei den Lösungen der gefundenen logarithmischen Beziehung zwischen $|\alpha|$ und n ein Gesetz der Änderung beider dieser Konstanten mit der Konzentration

$$\lg c = p + q \lg X \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

zugrunde liegt, wo c-Konzentration, X eine der Konstanten, $|\alpha|$ oder n, und p und q Koeffizienten sind.

Aber, wie die Berechnung mit den von Gumprich gefundenen Daten zeigt, ist dies nicht der Fall. Die Werte für p schwanken von 0,73 bis $3{,}3\,^0/_0$ für die Campherlösungen und von 6,4 bis $8{,}1\,^0/_0$ für die Weinsäurelösungen.

Dieses ist ganz verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die Zahl, die Größe und vielleicht auch die Struktur der Solvate sich mit der Konzentration ändert, und daß deshalb zwischen einer physikalischen Konstanten und der Konzentration eine kompliziertere Beziehung als (3) besteht, da aber die Änderungen der Konzentration der Lösung die gleiche Wirkung auf jede physikalische Konstante haben, existiert zwischen zwei dieser Konstanten eine einfache Beziehung von der Form (2).

Es fehlen die nötigen Daten, um die Existenz analoger logarithmischer Beziehungen zwischen anderen physikalischen Konstanten einer Lösung zu prüfen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß zwischen zwei physikalischen Konstanten einer Lösung: spezifischer Drehung $|\alpha|$ und Brechungsexponenten n eine einfache Beziehung logarithmischer Form

$$\lg |\alpha| = a + b \lg n,$$

wo a und b Koeffizienten sind, existiert, die unabhängig von der Konzentration ist.

Swerdlowsk (U. d. S. S. R.). Uraler polytechnisches Institut, Juni 1928.

[1]) Siehe die voraufgehende Mitteilung.

(Eingegangen 20. September 1928.)

EINE ELEKTROLYTISCHE METHODE ZUR ANALYSE VON NITRATEN.

Ein Apparat für Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in Gegenwart vom Katalysatoren.

Von *Mark Rabinowitsch* und *A. S. Fokin.*

Gelegentlich einer größeren Untersuchung über die katalytische Zersetzung von Natriumamalgam durch konzentrierte Natronlauge, über die wir nächstens noch zu berichten hoffen, kamen wir auf den Gedanken, die diesen Prozeß begleitende Wasserstoffentwicklung zur Durchführung einiger uns interessierender Reduktionsreaktionen zu benutzen.

Als erstes Objekt wählten wir die Reduktion von Nitraten mit nascierendem Wasserstoff in al-

Digitized by Google

kalischer Lösung zu Ammoniak, eine Reaktion, die bekanntlich als Methode von Devarda[1]) für ein allgemein anerkanntes Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Nitraten Verwendung gefunden hat. Unsere Untersuchung mit diesem Analysenverfahren zu beginnen, schien uns schon deshalb von Interesse, weil die Methode von Devarda einige wichtige Nachteile besitzt. Hierher zählen wir in der Hauptsache die Schwierigkeit, mit der das Regulieren der Intensität des Reaktionsverlaufes verbunden ist, die Notwendigkeit, die Devardalegierung von vorzüglicher Reinheit zu besitzen und schließlich die Schnelligkeit, mit der das Eintragen der Legierung in die, die zu analysierende Substanz bereits enthaltende Lösung geschehen muß.

In einem dazu geeigneten Apparat gelang es uns, für die Analyse von Nitraten an Stelle der Devardalegierung das Natriumamalgam zu benutzen, und zwar so, daß es während der Analyse dargestellt wird und folglich nicht vor der Analyse in die Lösung eingetragen werden muß.

Unser Apparat (Fig. 1) ist ein kleines Elektrolysiergefäß mit Quecksilberkathode. Im Becherglas 1 (80 mm im Durchmesser) befindet sich eine Quecksilberschicht, die 2 bis 2,5 cm hoch ist. Die Glasglocke 2 (50 mm im Durchmesser) mündet unter dem Quecksilber. In die Glasglocke ist ein Glasrohr 3 eingeschmolzen, das ebenfalls in das Quecksilber eintaucht. Das Rohr 3 dient als Führung für den Rührer 4, der mit Hilfe eines Motors in Bewegung gesetzt wird. Das Becherglas außerhalb der Glocke wird mit einer konzentrierten Natronlauge (400 bis 450 g NaOH im Liter) gefüllt und ebendort zwei Platinelektroden so angeordnet, daß die eine für die Stromzuführung an die Quecksilberkathode und die andere als Anode dient. Wir versuchten an Stelle der Ätzlauge als Elektrolyt auch Kaliumkarbonat zu verwenden, aber dies erwies sich nicht als geeignet. Durch die während der Elektrolyse stattfindende Erwärmung konzentriert sich die Lösung, und sehr bald erscheint an der Anode eine Kruste festen Karbonats, die den Widerstand erhöht und die Stromstärke schwächt.

Der Innenraum der Glocke wird durch den Tubus 5 mit einer schwächeren Lauge (etwa 200 g NaOH im Liter) beschickt. In die Laugenlösung in der Glocke werden ebenfalls durch den Tubus 5 die gewogene Analysenprobe und die Katalysatoren eingeführt.

[1]) Ztschr. analyt. Chem. **88**, 113 (1894) und z. B. F. B. Treadwell, Analytische Chemie, Bd. 3, 373 (Fünfte Auflage 1911).

Der Apparat wird in einen Stromkreis eingeschaltet.

Nachdem der Rührer in Bewegung gesetzt ist (die Tourenzahl war bei uns etwa 30 in der Minute), wird der Strom eingeschaltet. Das außerhalb der Glocke sich bildende Amalgam wird in ihrem Innern unter Wasserstoffentwicklung zersetzt und somit die Reaktion in Gang gesetzt. Das sich bildende Ammoniak wird mit dem entweichenden Wasserstoff durch das mit Tropfenfänger versehene Rohr 6 abgeführt und in einer gemessenen Menge titrierter Schwefelsäure absorbiert. Zum Schluß der Analyse wird die Lauge im Apparat mittels eines daruntergestellten Brenners zum Sieden gebracht und im Sieden, behufs Entfernung jeder Spur von gelöstem Ammoniak, 20 bis 30 Minuten erhalten. —

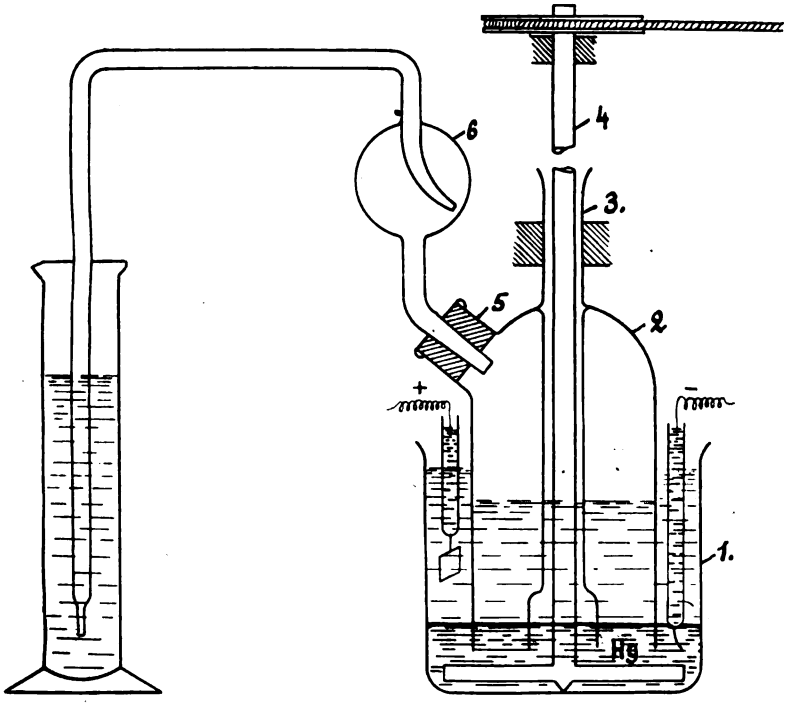


Fig. 1.

Es erwies sich als zweckmäßig, als Vorlage ein Zylindergefäß von 2 bis 3 cm Durchmesser zu verwenden.

Es sei bemerkt, daß Wasser auf das Natriumamalgam nur schwach einwirkt[1]), noch schwächer verdünnte Laugenlösung und eine stark konzentrierte NaOH-Lösung (z. B. 450 g NaOH im Liter) sich dem Amalgam gegenüber sogar vollkommen indifferent erweist, etwa so wie Benzol oder Toluol. Nur in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren findet die Reaktion statt. Wir gebrauchten elementares Wolfram und Vanadylsulfat. Neben diesen Katalysatoren kam auch Platinchlorwasserstoffsäure in Verwendung: das sich im Verlauf der Zersetzung

[1]) Vgl. hierzu die interessante Arbeit von Erich Müller und A. Riedel. Ztschr. Elektrochem. **20**, 104 (1920).

Digitized by Google

des Amalgams ausscheidende Platinschwarz dient als Hydrierungskatalysator. Spezielle Versuche haben ergeben, daß in Abwesenheit dieses Katalysators die Analyse mehr Zeit beansprucht. So konnten z. B. 0,1 g KNO_3 in Anwesenheit des Hydrierungskatalysators in einer Stunde und fünf Minuten vollkommen reduziert werden, während die gleiche Menge Kaliumnitrat bei gleichen Stromverhältnissen (3,5 A) in Abwesenheit von Platinchlorwasserstoffsäure in derselben Zeit nur zu etwa 60% reduziert erschien.

Die angewandten Gewichts- bzw. Volumenmengen und weitere Versuchsbedingungen sind aus der Tabelle, in der eine Versuchsserie zusammengestellt ist, zu entnehmen. Die angewandten Stromstärken entsprechen im Mittel einer Stromdichte von etwa 1 A auf das Quadratzentimeter Kathodenfläche.

Für die Analysen wurden Lösungen eines reinen KNO_3 Präparats hergestellt, die in der angeführten Serie 2,0852 bzw. 2,0220 und 2,6500 g des Präparats in 100 cm^3 enthielten. Für jeden Versuch wurden aus den entsprechenden Lösungen 10 cm^3 entnommen.

In der ersten Kolumne (a) der Tabelle 1 wird die angewandte Gewichtsmenge des zu analysierenden Kaliumnitrats (bzw. der Gehalt in 10 cm^3 entnommener Lösung) gegeben, in der zweiten (b) das Volumen der vorgelegten Schwefelsäure in cm^3, in der dritten ($K_{H_2SO_4}$) — der Normalitätsfaktor der Schwefelsäure, in der vierten (c) — der Verbrauch an Natronlauge in cm^3, in der fünften (K_{NaOH}) — ihr Normalitätsfaktor, in der sechsten (d) — die Dauer der Elektrolyse in Stunden und Minuten, in der siebenten (e) — die Stromstärke und in der achten — das Ergebnis (% KNO_3).

In sämtlichen Analysen der angeführten Serie gebrauchten wir 0,2 g Wolfram und je etwa 0,05 g Vanadylsulfat und Platinchlorwasserstoffsäure (je 2 cm^3 ihrer wässerigen Lösungen, die 2,5 g Trockensubstanz in 100 cm^3 enthielten). — Die Titration wurde in Gegenwart von Methylorange durchgeführt. Zur schärferen Einstellung wurden gewöhnlich noch zu der neutralisierten Lösung ein oder einige Tropfen Säure hinzugefügt und wieder neutralisiert. Die Menge hinzugefugter Säure geben die Bruchteile der angeführten Kubikzentimeterzahl (in Kolumne b) wieder. In c ist der Gesamtverbrauch an Lauge gegeben.

Für das untersuchte Kaliumnitrat-Präparat wurde nach der Methode von Devarda ein Gehalt an KNO_3 von 96,30%, 96,73% und 97,14% — im Mittel 96,39% gefunden.

Tabelle.

a	b	$K_{H_2SO_4}$	c	K_{NaOH}	d	e	% KNO_3
0,2085	20,10	0,1941	9,25	0,2055	2h30′	3,8–4,0A	97,01
0,2085	20,01	0,1941	9,17	0,2055	2h20′	4,0–4,3	96,94
0,2085	25,02	0,1941	13,90	0,2055	2h15′	3,5–4,0	96,98
0,2085	25,10	0,1971	14,66	0,2015	2h05′	4,0–4,3	96,64
0,2022	25,20	0,1971	15,03	0,2015	2h10′	3.8–4,3	96,90
0,2650	25,10	0,1971	11,93	0,2015	3h—	4,0–4,3	97,02

Bei unseren Elektrolysenverhältnissen beträgt die zur Reduktion des Nitrats nötige Strommenge etwa 5 Ah auf je 0,1 g angewandten Kaliumnitrats.

Die Übereinstimmung der Versuche nach der elektrolytischen Methode unter sich ist sehr gut und mit den Ergebnissen nach Devarda jedenfalls befriedigend.

Wir wollen darauf hinweisen, daß wir gewöhnlich am Schluß der Analyse in der vorgelegten Säure eine Spur eines Niederschlages bemerkten, der, wie qualitative Reaktionen ergaben, zum größten Teil aus Quecksilber besteht. Anscheinend geht beim Erhitzen des Apparats am Schluß der Analyse etwas Quecksilber über. Aber wie unsere Versuche zeigen, ist das ohne Belang für das Endresultat der Analyse.

Unsere Versuche, betreffend die katalytische Zersetzung von Natriumamalgam durch konzentrierte Natronlauge, haben ergeben, daß die Zersetzung bzw. die Wasserstoffentwicklung, je nach dem angewandten Katalysator, verschieden intensiv geleitet werden kann, und wir glauben deshalb, daß dieses Reduktionsverfahren in unserem Apparat auch für präparative Zwecke Verwendung finden kann.

Am Schluß möchten wir noch Herrn J. A. Fialkow, der so liebenswürdig war unsere Analysenmethode, an der Hand einiger von ihm durchgeführten Kontrollversuchen zu prüfen, bestens danken.

Zusammenfassung.

1. Es ist ein Analysenverfahren zur Bestimmung von Nitraten beschrieben worden, nach dem das Nitrat in alkalischer Lösung mit naszierendem Wasserstoff zu Ammoniak reduziert wird. Für die Analyse wird ein geeigneter Apparat benutzt, in dem der Wasserstoff durch Natriumamalgamzersetzung entsteht; das Amalgam wird während der Analyse andauernd elektrolytisch hergestellt.

2. Es wurde darauf hingeweiesn, daß der beschriebene Apparat auch für präparative Reduktionsverfahren Verwendung finden kann.

Kiew, Polytechnisches Institut, Laboratorium für physikalische Chemie.

Digitized by Google

DER EINFLUSS DER KALTBEARBEITUNG AUF DIE CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN INSBESONDERE VON METALLEN.

Von *G. Tammann.*

Die Änderungen im Verhalten der Metalle, die bei ihrer Bearbeitung auftreten, werden in der Metallkunde als Kaltbearbeitungseffekte bezeichnet, weil sie bei Erhöhung der Temperatur verschwinden und bei der Bearbeitung bei erhöhter Temperatur überhaupt nicht auftreten oder sehr schnell verschwinden.

Reckt man einen Eisenstab, bestimmt die hierzu aufgewandte Arbeit und die Wärmemenge, die im Stabe frei wird, so wird nicht die ganze mechanische Arbeit als Wärme frei, sondern 5 bis 15% der Arbeit bleiben im Eisen als potentielle Energie stecken[1]).

Das thermodynamische Potential des Eisens wird also erhöht. Nach hinreichender Temperatursteigerung kehrt das Eisen unter Abgabe der in ihm steckengebliebenen potentiellen Energie als Wärme in den ursprünglichen weichen Zustand zurück.

Beim Recken verlängern sich die Körnchen, aus denen das weiche Eisen besteht, indem Teile derselben gegeneinander gleiten. Dieses Gleiten geht in jedem Körnchen (Kristalliten) auf einer kristallographisch bestimmten Ebene (112) in bestimmter Richtung vor sich. Man wird erwarten, daß durch das Gleiten der Zusammenhang der gegeneinander gleitenden Teile gelockert wird, und daß daher ein Teil der Arbeit als Oberflächenenergie im Metall verbleibt. Aber die Erfahrung hat gelehrt, daß während des Gleitens die Reibung auf den Gleitebenen mit wachsender Verschiebung nicht, wie zu erwarten, abnimmt, sondern zunimmt[2]).

Die Reibung auf den Gleitebenen verhält sich aber ganz anders als die Reibung zweier freier Oberflächen. Sucht man einen Stoß glatter Papierkarten durch scherende Kräfte zu deformieren, wobei die Karten gegeneinander gleiten, so werden diese Kräfte mit dem Druck, der auf die Karten wirkt, zunehmen. Beim Gleiten auf den Gleitebenen des Steinsalzes und des Eises nimmt dagegen die Kraft mit wachsendem Druck ab[3]).

Beim Gleiten zweier Platten gegeneinander ist die Reibung von der Richtung und dem Betrage der Gleitung unabhängig. Beim Gleiten zweier Teile eines Kristalls auf ihren Gleitebenen kann das Gleiten im allgemeinen nur in bestimmter Richtung vor sich gehen und hierbei wächst die Reibung mit dem Betrage der Gleitung. Dieses Anwachsen der Reibung deutet auf eine Veränderung in den Atomen der Gleitebenen, die sich wahrscheinlich auch auf die Atome der benachbarten Netzebenen überträgt.

[1]) H. Hort, Mitteil. über Forschungsarb., Verein deutscher Ingenieure, Heft 41, (1907).

[2]) M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 28, 26 (1922).

[3]) G. Tammann u. W. Salge, N. Jahrb. Mineralogie Beilageb. 57, 117 (1928).

Die Vorgänge bei der plastischen Deformation eines Kristalliten-Konglomerats sind kompliziert. Es ändern sich:

1. die Orientierung der Kristallite, indem sich ihre Gleitebenen mit den Gleitrichtungen symmetrisch zur Walzrichtung stellen.

2. Auf den Gleitebenen wächst die innere Reibung mit dem Betrage der Gleitung, was auf irgend eine Änderung in den Atomen der Gleitebenen weist.

Die gesammte Änderung einer Eigenschaft bei einer plastischen Deformation kann nur dann einer Änderung in den Atomen der Gleitebenen zugeschrieben werden, wenn die Orientierung des Kristallits auf die betreffende Eigenschaft von keinem Einfluß ist.

1. Im harten Zustande ist ein Metall unedler als im weichen[1]).

Schon H. Davy[2]) bemerkte, daß hartes Kupfer etwas unedler als weiches ist, und W. Spring[3]) zeigte, daß dies auch bei anderen Metallen zutrifft. Mißt man die Spannung zweier gleicher Metallplättchen am Elektrometer, so findet man nicht selten Unterschiede von wenigen Millivolt, die sich mit der Zeit gewöhnlich ausgleichen. Die stärkste Kaltbearbeitung der Oberfläche eines Metallplättchens, auf die es bei den Spannungsmessungen allein ankommt, ist das Abschmirgeln. Die Schmirgelkörnchen pflügen die Oberfläche des Metalls auf, wobei in den Rillen Gleitungen vor sich gehen, durch die die Oberfläche in den harten Zustand gebracht wird. Bringt man ein geschmirgeltes und ein zuvor ausgeglühtes Plättchen in die Lösung des betreffenden Metalls, so war für zwei Kupferplättchen, tauchend in 1,0 molare $CuSO_4$-Lösung, das geschmirgelte Plättchen in 18 Fällen nur einmal edler als das nicht geschmirgelte, in der Regel war es um 9 bis 2 MV unedler als das weiche. Beim Silber kommt es schon häufiger vor, daß das harte Plättchen edler als das weiche ist. Geringe unedlere Beimengungen auf den weichen Plättchen sind wohl dafür verantwortlich zu machen.

Sucht man sich Plättchen aus, die geschmirgelt oder ausgeglüht einen Spannungsunterschied nicht zeigen, so kann man durch Schmirgeln des einen weichen Plättchens einen Spannungsunterschied hervorrufen, durch Ablösen der Oberfläche des geschmirgelten Plättchen ihn wieder zum Verschwinden bringen, und durch Schmirgeln des anderen ihn wieder hervorrufen.

[1]) G. Tammann u. C. L. Wilson, Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 173, 186 (1928).

[2]) Wiedemanns Lehre von der Elektrizität I (1893), 723.

[3]) W. Spring, Bull. de l'Acad. de Belg. 1074 (1903).

Digitized by Google

Nach dem Erhitzen der geschmirgelten Kupferplättchen auf 225° verändert sich ihre unedlere Spannung noch nicht, erst nach dem Erhitzen auf 300° wird die Abnahme merklich und nach dem Erhitzen auf 500° zeigen die Plättchen gegen stärker geglühtes Kupfer keine merkliche Spannung.

Durch das Schmirgeln werden auf der Oberfläche des Kupfers hauptsächlich Oktaederebenen erzeugt. Dadurch kann aber das Unedlerwerden beim Schmirgeln nicht bedingt werden, denn auf den Oberflächen der weichen Bleche befinden sich neben den Kristalliten mit anderen Ebenen auch solche mit Oktaederebenen.

Das galvanische Potential eines Kristalls muß auf verschiedenen Ebenen dasselbe sein, fall's der Kristall mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht ist. Auf einem weichen Kupferplättchen finden sich alle möglichen Kristallebenen, und Erscheinungen, die darauf hinweisen, daß ein Teil der Ebenen mit dem Elektrolyten nicht im Gleichgewicht ist, wenn dasselbe für einen anderen Teil besteht, sind nicht bekannt geworden.

Man kann also nur der Meinung sein, daß die Erhöhung des Potentials nicht durch eine Änderung der Orientierung bedingt wird, sondern durch eine Änderung in den Atomen.

Eine Änderung in den besonders beanspruchten Atomen der Gleitebenen müsste eine Änderung des Abstandes der beiden Netzebenen, die gegen einander verschoben werden, nach sich ziehen, und den Abstandsänderungen eines Teils der Netzebenen muß eine Verbreiterung der Interferenzen monochromatischen Röntgenlichts entsprechen. In der Tat ist das Breiterwerden dieser Streifen nach dem Ziehen von weichem Wolframdraht und das Schmälerwerden nach dem Glühen des harten Drahtes erwiesen worden[1]).

2. Durch Kaltbearbeitung werden die Einwirkungsgrenzen zu höheren Gehalten der edleren Komponente verschoben[2]).

Eine Lösung von $AuCl_3$ wirkt auf die homogenisierten Ag-Au Mischkristalle bis zu 0,500 Mol Au ein. In 24 Stunden werden die Plättchen mit 0,480, 0,490 und 0,495 Mol Au durch Fällung von Au bräunlich, während die mit 0,505, 0,510 und 0,520 Mol Au ihre Farbe nicht verändern. Nach dem Polieren mit feinstem Schmirgelpapier war die Au-Fällung der Plättchen mit weniger als 0,5 Mol Au nach 24 Stunden etwas deutlicher geworden, und nach zwei Monaten war sie auch auf den Plättchen mit 0,505, und 0,510 Mol Au zu bemerken, während sie auf den entsprechenden nicht polierten Plättchen noch nicht merklich war. Das Polieren bewirkt eine geringe Überschreitung der Einwirkungsgrenze.

Auf den kupferfarbigen Cu-Au-Mischkristallen ist die Fällung von grauem Palladium aus einer $PdCl_2$-Lösung deutlich zu erkennen. Nicht polierte Plättchen mit 0,230, 0,240 und 0,245 Mol Au werden schon nach einstündiger Einwirkung grau, zum Teil matt, zum Teil glänzend grau, während die Plättchen mit 0,255, 0,260 und 0,270 Mol Au ihre Farbe auch nach zwei Monaten nicht verändert hatten.

Ebenso verhielten sich die polierten Plättchen nach Einwirkungszeiten bis zu einem Monat, aber nach zwei Monaten hatte sich auf dem Plättchen mit 0,255 und 0,260 Mol Au ein grauer, spiegelnder Hauch gebildet und auch das Plättchen mit 0,27 Mol Au war dunkler geworden.

Viel deutlicher ist die Überschreitung der Einwirkungsgrenze durch Polieren bei der Einwirkung von $(NH_4)_2S_2$ und besonders von Na_2S_2-Lösung auf die Cu-Au-Mischkristalle. Die Schwärzung der Cu-Au-Legierung in einer $(NH_4)_2S_2$-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit und dem Au-Gehalt beschreibt folgende Tabelle, in welcher die Bruchteile der Oberfläche der Plättchen angegeben sind, die nach einer gewissen Zeit schwarz geworden sind.

Cu-Au-Mischkristalle.
Schwärzung der 12 Stunden bei 720° getemperten Plättchen in $(NH_4)_2S_2$-Lösung.

Unpolierte Plättchen.

Nach	0,230	0,240	0,245	0,255	0,260	0,270 Mol Au
1 Stunde	0,3	0,05	0	0	0	0
1 Tage	0,8	0,1	0	0	0	0
5 Tagen	0,99	0.2	0	0	0	0
30 Tagen	0.99	0,5	0	0	0	0
80 Tagen	0.99	0,7	0	0	0	0
20 Monaten	1,0	1,0	0,1	0	0	0

Polierte Plättchen.

1 Stunde	0,99	0,7	0,5	0	0	0
1 Tage	1,0	0,95	0,9	0	0	0
5 Tagen	1,0	0.98	0,95	viol.	0	0
30 Tagen	1,0	0.99	0,95	0,2	0,1	0
80 Tagen	1,0	1,0	0.95	0.3	0,2	0
20 Monaten	1,0	1,0	0.1	0,5	0.5	0

Eine rote Lösung von Na_2Se_2 (Natriumbiselenid) wirkt auf die Cu-Au-Legierungen bis $^1/_4$ Mol Au, wenn die betreffenden Plättchen ihre natürlichen Oberflächen haben, auf polierte Plättchen wirkt sie bis 0,27 Mol Au.

Dieses Reagens wirkt auf stärker deformierte Stellen der Cu-Au- und Ag-Au-Legierungen mit 0,3 bis 0,5 Mol Au schnell und deutlich ein. Schlägt man eine Nummer in ein solches Plättchen und bringt es in die rote Lösung, so wird die Nummer bunt oder schwarz auf dem sonst unveränderten Plättchen, ein Schabestrich oder ein leichter Kratzer tritt ebenfalls nach Einwirkung des Reagens deutlich hervor. Während auf Ag-Au-Legierungen mit 0,52 Mol Au das Reagens nicht einwirkt, wenn

[1]) von Arkel und Burges, Ztschr. Physik **4**, 690 (1928).

[2]) G. Tammann, Die chem. u. galv. Eigenschaften v. Mischkristallen und ihre Atomverteilung, Leipzig, 1919, S. 68, 70, 74—76, 80, 176—178.

Digitized by Google

ihre Oberfläche nicht verletzt ist, so ruft es auf polierten Plättchen schöne Anlauffarben hervor.

Die Einwirkungsgrenze einer Lösung von Na_2S auf die Ag-Au-Legierungen liegt bei 0,27 Mol Au, durch starke plastische Deformation kann sie bis 0,55 Mol Au verschoben werden. Walzt man die Legierungen von 0,27 bis 0,55 Mol Au zu dünnen Plättchen und schlägt sie weiter zu Folien von $10 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ cm aus, so werden in 24 Stunden die dickeren Folien bis 0,50 Mol Au rot bis grauschwarz gefärbt, während die dünneren Folien sogar bis 0,55 Mol Au gefärbt werden.

Die beschriebenen Überschreitungen der Einwirkungsgrenze können in folgender Weise gedeutet werden.

In den weichen Mischkristallen schützen die Au-Atome die Cu- oder Ag-Atome. Nachdem die Cu- oder Ag-Atome der Oberfläche von dem betreffenden Agens aus dem Gitterverbande herausgelöst sind, bleiben die Au-Atome auf ihren Gitterpunkten stehen und üben dadurch die Schutzwirkung aus. Bei den harten Mischkristallen, bei denen durch das Gleiten bei ihrer Deformation die Atome durch die Reibung auf den Gleitebenen verändert sind, bleiben aber die Au-Atome an ihren Gitterpunkten nicht mehr stehen, sondern scheiden aus diesem Verbande aus, wodurch zuvor geschützte Cu- oder Ag-Atome der Einwirkung des Agens zugänglich werden. Je höher der Deformationsgrad, je größer die Zahl der Gleitebenen ist, desto mehr Atome sind verändert worden. Daher wird mit wachsendem Deformationsgrade die Einwirkungsgrenze zu höheren Au-Gehalten verschoben.

Spezielle Vorstellungen über die Schutzwirkung bei den Einwirkungsgrenzen von $^1/_4$ und $^1/_2$ Mol Au kann man sich machen, wenn man von den normalen Verteilungen der Atome in Mischkristallen ausgeht[1]).

Aber auch ohne spezielle Vorstellungen über die Einwirkung chemischer Agentien auf Mischkristalle, die aus einer angreifbaren und einer unangreifbaren Komponente bestehen, darf man behaupten, daß durch die Bearbeitung, plastische Deformation, wobei Verschiebungen auf Gleitebenen entstehen, die Atome der unangreifbaren Komponente so verändert werden, daß sie nach Entfernung der angreifbaren nicht mehr im Gitterver, bande verbleiben wie in den nichtbeanspruchten- sondern aus ihm ausscheiden.

3. Die Abhängigkeit der Ausscheidungsgeschwindigkeit des RaF vom Zustande des fällenden Metalls[2]).

Da ein Metall im harten Zustande unedler ist als im weichen Zustande, so ist zu erwarten, daß das harte Metall mit größerer Geschwindigkeit edlere Metalle aus ihren Lösungen fällen wird, als dasselbe Metall im weichen Zustande. Bei der Fällung aus konzentrierteren Lösungen wird sich aber sehr schnell eine Schicht des gefällten edleren Metalls auf der Oberfläche des fällenden unedleren Metalls bilden; daher kann dieses Verfahren zum Nachweis verschiedener Fällungsgeschwindigkeiten der Metalle im harten und weichen Zustande nur dann anwendbar werden, wenn das in der Lösung vorhandene edlere Metall in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, und wenn mit genügender Genauigkeit sehr geringe Mengen des gefällten Metalls bestimmt werden können. Diesen Anforderungen entspricht das RaF.

Bestimmt man in der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot F}{v}(a - x)$$

die Fällungskonstante k des RaF aus Lösungen, die gleichmäßig gerührt wurden, so muß nach W. Nernst k gleich sein $\frac{D}{\delta}$, wo D der Diffusionskoeffizient und δ die Dicke der an der Oberfläche des Metalls haftenden Schicht ist, wenn alle an die Oberfläche des Metalls diffundierenden RaF-Atome gefällt werden. Die Dicke δ wurde nach der Methode von Nernst und Brunner[1]) bestimmt und zu 64,3 μ gefunden. Aus diesem Wert und dem Diffusionskoeffizienten des RaF von v. Hevesy[2]) $D = 0{,}000528$ cm²/Minute ergibt sich $k = 821 \cdot 10^{-4}$. Vergleicht man diesen Wert mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Fällungskonstanten bei 20°, so sieht man, daß Nickel und Kupfer fast alle auf seine Oberfläche treffenden RaF-Atome fällen, während Eisen und Silber nur etwa $^3/_4$ derselben fällen.

Weiche Metalle	Fällungskonstante k	Treffende RaF-Atome gefällt in %
Nickel	$777 \cdot 10^{-4}$	94,8
Kupfer	765	99,3
Eisen	628	76,3
Silber	576	70,2

Da weiches Kupfer und Nickel fast alle an ihre Oberfläche gelangenden RaF-Atome fällen, so können sie im harten Zustande auch nicht mehr fällen als im weichen Zustande. Beim Eisen und Silber dagegen ist ein solcher Unterschied zu erwarten. In folgender Tabelle sind die Fällungskonstanten für die harten und weichen Metalle angegeben, und zwar für eine RaF-Lösung frei von fremden Metallen und für eine RaF-Lösung vom selben Gehalt mit 10% Bleinitrat. Der Unterschied der Fällungskonstanten aus der zweiten Lösung für hartes und weiches Silber und Eisen ist erheblich größer als der der Fällungskonstanten aus der RaF-Lösung frei von anderen Metallen.

[1]) Mischkristalle und ihre Atomverteilung S. 96—107

[2]) T. und C. Wilson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **188**, 137 (1928).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **47**, 56 (1904).

[2]) Physikal. Ztschr. **14**, 49 (1913).

Digitized by Google

Metall	RaF · Lösung			RaF-haltige Bleinitratlösung		
	$k \cdot 10^{-4}$ für das		$\frac{k_{hart}}{k_{weich}}$	$k \cdot 10^{-4}$ für das		$\frac{k_{hart}}{k_{weich}}$
	harte Metall	weiche Metall		harte Metall	weiche Metall	
Eisen . .	818 ± 9	628 ± 50	1,30	565 ± 21	300 ± 85	1.88
Nickel .	792 ± 16	777 ± 26	1,02	580 ± 20	582 ± 29	1,00
Kupfer .	774 ± 45	765 ± 60	1,01	555 ± 39	551 ± 50	1,00
Silber .	672 ± 39	578 ± 25	1,17	218 ± 22	135 ± 13	1,61

Die edelsten Metalle, wie Gold, Platin und Palladium adsorbieren RaF aus seinen Lösungen, denn die aus Lösungen verschiedener Konzentrationen adsorbierten Mengen sind nicht jenen Konzentrationen proportional, wie bei der galvanischen Fällung, sondern proportional der Wurzel aus diesen Konzentrationen. Gold, Platin und Palladium adsorbieren im harten Zustande erheblich größere Mengen von RaF als im weichen Zustande.

Metall	RaF-Nitratlösung			RaF-haltige Bleinitratlösung		
	RaF-Menge in Skt auf d m		hart / weich	RaF-Menge in Skt auf dem		hart / weich
	harten Metall	weichen Me all		harten Metall	weichen Metall	
Gold . .	0,9	0,5	1,80	10.7	0,6	17,8
Platin . .	7,7	4,0	1.93	3,8	0,2	19,0
Palladium	18,5	9,7	1,91	10,6	3,3	3,2

4. Quecksilber benetzt Silber und seine Mischkristalle mit Au, Sn und Cd im harten Zustande viel schneller als im weichen Zustande[1]).

Bringt man Quecksilbertröpfchen auf harte und weiche Silberbleche, so breitet sich das Quecksilber auf dem harten Plättchen schneller aus als

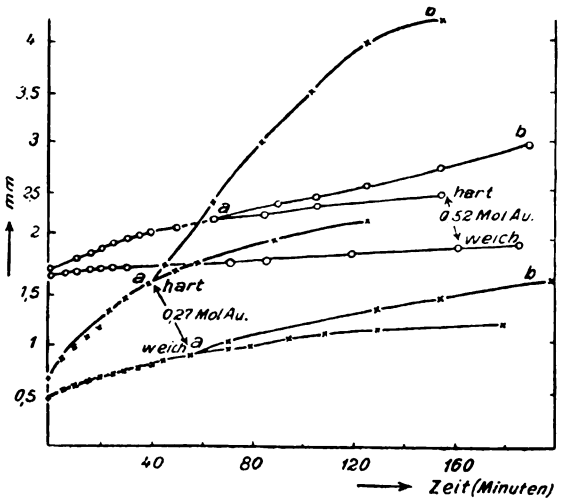


Fig. 1.

auf dem weichen, während für die Ausbreitungsgeschwindigkeit auf harten und weichen Goldblechen ein solcher Unterschied nicht besteht.

[1]) T. und O. Dahl, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **144**, 33—39 (1925).

Für die Ag-Au-Legierungen mit 0,27 und 0,52 Mol Au wurde dieser Unterschied in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Bringt man auf in gleicher Weise gereinigte Plättchen dieser Legierungen gleiche Quecksilbertröpfchen, so kehrt sich das Vorzeichen des Randwinkels fast momentan um, und das Quecksilber beginnt sich ziemlich gleichmäßig auf der Oberfläche der Legierung auszubreiten. Mit der Zeit entsteht um den sich verbreiternden Tropfen ein Hof einer sehr dünnen Quecksilberschicht, die Durchmesser des Tropfens und des Tropfens + Hofes sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Kurven *a*, *b* beziehen sich auf die Durchmesser Tropfen + Hof.

Nach 1 bis 3 Tagen entstehen auf den mit Hg benetzten Plättchen Amalgamkristalle, und zwar auf dem harten Plättchen viel früher als auf dem weichen.

Besonders groß ist der Unterschied in der Benetzungsgeschwindigkeit der Kristallart Ag_3Sn durch Hg im harten und weichen Zustande. Erhitzt man von zwei polierten Stücken dieser Legierung das eine zwei Stunden auf 100° und bringt auf beide Stücke bei 20° Quecksilbertröpfchen von etwa 0,5 mm Durchmesser, so hat sich nach 40 Minuten der Tröpfchendurchmesser auf der Oberfläche des erhitzt gewesenen Stückes nur um 0,7 mm vergrößert, während der des nicht erhitzten auf 2,5 mm angewachsen ist. Durch das Erhitzen ändert sich das Aussehen der polierten Oberfläche nicht. Es ist auch gleichgültig, ob das Erhitzen in Luft, im Vacuum oder in Wasserstoff vorgenommen wird. Aber durch das Erhitzen wird das Stück „weich", seine Dichte nimmt um 0,3 % zu.

Mengt man das Feilicht der Kristallart Ag_3Sn mit überschüssigem Hg und drückt dann das flüssige Hg möglichst sorgfältig ab, so hält das frische, nicht erhitzte Feilicht viel mehr Hg zurück als das erhitzte.

Auf den Oberflächen der untersuchten Legierungen können Oxydhäutchen nicht vorhanden sein, wohl aber adsorbierte Gase. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß die verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeit der Hg-Tröpfchen durch verschieden festes Haften der adsorbierten Gasschichten auf harten und weichen Oberflächen bedingt wird. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten gleicher Hg-Tröpfchen auf Ag-Blechen betrug

	auf hartem	auf weichem Ag
in Luft	0,51 ± 0,04 mm/Min.	0,214 ± 0,04 mm/Min.
unter Wasser	0,57 ± 0,05 „	0,308 ± 0,04 „

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit war also auch unter Wasser auf dem harten Blech fast doppelt so groß wie auf dem weichen.

Digitized by Google

5. Die Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens bei seiner Kaltbearbeitung.

Osmond und Wirt[1]) fanden, daß kohlenstoffarmes Eisen nach einer kräftigen Kaltbearbeitung sich schneller in verdünnten Säuren löst als dasselbe Eisen, das nicht bearbeitet war. P. Goerens[2]) hat diesen Unterschied eingehend untersucht.

Der Grund dieser Erscheinung ist am Eiseneinkristall zu erkennen. An meteorischen Eisenkristallen mit 5 bis 15% Ni sind die Neumannschen Linien lange bekannt. Sie entstehen bei Ätzen auf der Oberfläche der meteorischen Einkristalle (Kamazit). Diese geraden Linien sind Rillen, aus denen das Nickel-Eisen sich schneller gelöst hat als aus der sie umgebenden Oberfläche.

Die Gleitung bei der Kaltbearbeitung geht in den raumzentrierten kubischen Eisenkristallen in anderer Weise vor sich als bei den flächenzentrierten Kristallen von Kupfer oder Silber. Während hier die Verschiebung einer Oktaederebene in der Richtung ihrer Höhe sich vollzieht, ist beim Eisen und Nickel die Gleitebene die Ikositetraederebene und beim Gleiten machen die Atome auf einer Seite der Gleitebene noch eine Drehbewegung im Raum, wodurch sich eine Lamelle bildet, die, wie beim Kalkspat, in Zwillingsstellung zum Kristall auf der anderen Seite der Gleitebene kommt. Die Atome der Zwillingslamelle sind durch das Umklappen in die Zwillingslage besonders beansprucht worden.

Ferner ist erwiesen, daß, wenn Neumannsche Linien in meteorischen Einkristallen fehlen, solche entstehen, wenn der Einkristall deformiert wird[3]). Aus der Lage der Ätzrillen ist zu ersehen, daß sie Schnittgerade der Ikositetraederebenen mit der betreffenden Schliffebene sind, daß also die Rillen den Schnitten der Zwillingslamellen durch die Schliffebene entsprechen.

Durch den Vorgang bei der Bildung der Zwillingslamellen werden die Atome in ihnen verändert, wodurch sie reaktionsfähiger werden, in diesem Falle sich in Säuren schneller lösen als die Teile der Einkristalle, die diesen Prozeß nicht durchgemacht haben.

In den kleinen Körnern des technischen Eisens sind die Neumannschen Linien natürlich sehr schwer zu erkennen, durch die Beobachtung am großen Einkristall ist aber die Grundlage für das Verständnis der Zunahme des galvanischen Potentials und mit ihm der Auflösungsgeschwindigkeit des technischen Eisens festgelegt.

P. Goerens[4]) zeigte, daß ein „harter" Draht aus kohlenstoffarmem Flußeisen um etwa 40 MV unedler ist als derselbe Draht im weichen Zustande, daß dieser Unterschied mit wachsender Glühtemperatur der harten Drähte bis 500° langsam, dann aber zwischen 500 und 600° schnell abnimmt. In ganz analoger Weise ändert sich die Auflösungsgeschwindigkeit des harten Drahts beim Ausglühen. Nachdem der harte und der weiche Draht angeätzt sind, wird der Unterschied ihrer Auflösungsgeschwindigkeit sehr bedeutend, der harte Draht gibt in derselben Zeit etwa die zehnfache Eisenmenge an die Säure ab als der weiche Draht.

Auch die Neumannschen Linien treten nach hinreichend hohem Erhitzen des Einkristalls nicht mehr auf. Nach dem Erhitzen auf 700° wurden sie undeutlich und verschwanden vollständig bei 900°[1]).

6. Die Absorptionsgeschwindigkeiten von Gasen durch Metalle im harten und weichen Zustande[2]).

Hartes Palladiumblech absorbiert im Laufe von

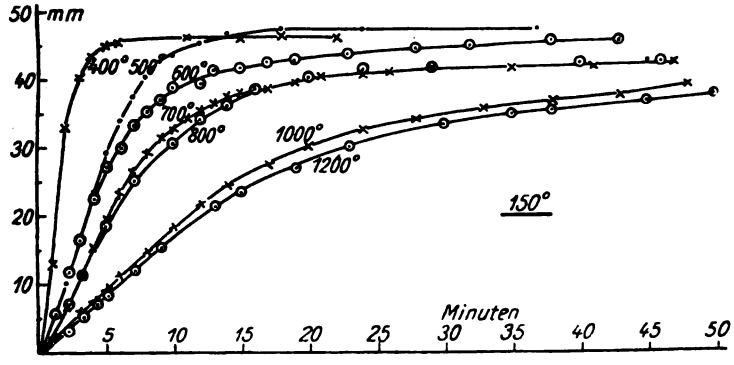


Fig. 2.

30 Min. bei 100, 150 und 200° nicht merklich Wasserstoff, erhitzt man aber das Palladiumblech zuvor auf 400°, wobei es enthärtet wird, so absorbiert es bei 150° mit großer Geschwindigkeit. Der Einfluß der plastischen Deformation auf das Absorptionsvermögen des dichten Palladiums ist also ein sehr großer.

Die Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 150° nimmt mit der Temperatur, bei der das Blech zuvor geglüht wurde, stark ab, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Die Druckabnahmen des Wasserstoffs in mm Quecksilber bei 150° über einem Palladiumblech sind in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Je höher die Glühtemperatur, um so geringer ist die anfängliche Absorptionsgeschwindigkeit. Die Löslichkeit selbst dürfte sich nicht merklich ändern, da mit der Zeit die Druckabnahmen demselben Grenzwert zustreben. Der Abnahme der Anfangsabsorptionsgeschwindig-

[1]) Osmond und Wirt, Annales des Mines [8] 5 (1885).
[2]) P. Goerens, Ferrum **10**, 265 (1913).
[3]) W. Fraenkel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **60**, 416 (1908).
[4]) P. Goerens l. c.

[1]) F. Berwerth und G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **75**, 149 (1912).
[2]) G. Tammann und J. Schneider, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 43 (1928).

Digitized by Google

keit parallel geht eine Änderung der Kristallitenorientierung beim Erhitzen des Pd-Blechs. Das harte Pd-Blech besteht aus schmalen Fasern parallel der Walzrichtung mit Dodekaederebenen auf der Oberfläche der Bleche, ähnlich wie beim Kupfer[1]). Nach dem Erhitzen auf 500° liegen auf der Oberfläche 78% der Kristallite mit Dodekaeder- und 22% mit Ikositetraederebenen, nach dem Erhitzen auf 1000° ist die Zahl der Kristallite mit Ikositetraederebenen auf 4% gesunken und die der mit Dodekaederebenen auf 96% gestiegen.

Die Oberfläche mit Dodekaederebenen im harten Zustande hat für molekularen Wasserstoff eine nicht merkliche Absorptionsgeschwindigkeit, im weichen Zustande eine nicht unerhebliche, aber viel kleinere, als eine Oberfläche mit Ikositetraederebenen.

Kathodisch entwickelter, atomarer Wasserstoff dringt dagegen mit fast gleicher, großer Geschwindigkeit in harte und weiche auf verschiedene Temperaturen erhitzte Bleche ein.

Dem harten Blech fehlt also die Fähigkeit, den molekularen H_2 in atomaren überzuführen; wenn es weich geworden ist, so hat es diese Fähigkeit erhalten. Auf der Oberfläche eines harten Bleches liegen, wie auf der eines weichen, bei 1200° geglühten, nur Dodekaederebenen, und doch ist die Absorptionsgeschwindigkeit beider Bleche so sehr verschieden.

In den Mischkristallreihen des Pd mit Cu, Ag und Au nimmt mit abnehmendem Pd-Gehalt bei 20° die Löslichkeit kathodisch entwickelten Wasserstoffs ab und verschwindet bei 0,5 Mol Pd. Diese Löslichkeitsgrenze kann darauf zurückgeführt werden, daß bei 0,5 Mol Pd Gittergerade, besetzt nur mit Pd-Atomen, verschwinden, diese verlaufen parallel den Körperdiagonalen und den Kanten des Würfels. Wenn die H-Atome sich nur längs Gittergeraden bewegen können, die nur mit Pd-Atomen besetzt sind, so muß die Löslichkeitsgrenze des Wasserstoffs bei 0,5 Mol Pd liegen[2]).

Die Erfahrung, daß mit abnehmender Anzahl der Ikositetraederebenen auf dem Pd-Plättchen, die fast senkrecht zu den Körperdiagonalen des Würfels verlaufen, lehrt, daß die Diffusion der H-Atome längs den nur mit Pd-Atomen besetzten Körperdiagonalen am schnellsten vor sich geht.

Das dem Pd so nahestehende Ni unterscheidet sich von ihm durch seine größere Absorptionsgeschwindigkeit im harten Zustande bei 200°, die beim Pd verschwindend klein ist. Nach dem Glühen nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit bei 200° mit wachsender Glühtemperatur wie beim Pd ab. Dagegen ist die Absorptionsgeschwindigkeit des Ni für kathodisch entwickelten Wasserstoff im harten Zustande doppelt so groß als im weichen Zustande, während beim Pd für kathodisch entwickelten Wasserstoff der Unterschied sehr gering ist.

Elektrolyt-Eisen hat im harten Zustande bei 300° eine größere Absorptionsgeschwindigkeit als wenn es zuvor auf höhere Temperaturen erhitzt worden war, es gleicht darin dem Ni, absorbiert aber langsamer und weniger als Ni. Nach dem Glühen bei 1000 und 1100°, nachdem es also die $\alpha \rightarrow \gamma$- und die $\gamma \rightarrow \alpha$-Umwandlung durchgemacht hatte, absorbiert es nicht mehr merklich. Diese starke Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit kann nicht auf eine Änderung der Kristallitenorientierung zurückgeführt werden, denn auf dem harten Bleche liegen 70% der Kristallite mit Oktaederebenen auf der Walzebene, nach dem Glühen bei 700° nur 10% und nach dem Glühen bei 1000° 34%. Nach dem Glühen bei 1000° hat sich also die Zahl der Oktaederebenen vermehrt und doch ist die Absorptionsgeschwindigkeit auf den Nullwert gesunken. Es muß also beim Durchlaufen jener Umwandlungen eine bisher unbekannte Veränderung im Eisen stattgefunden haben.

Kathodischen Wasserstoff absorbiert das bei 1100° ausgeglühte Eisen, das molekularen H_2 bei 300° überhaupt nicht absorbiert, schneller als hartes Eisen.

Das auf über 1000° erhitzte Eisen kann also den molekularen Wasserstoff nicht in seine Atome spalten und absorbiert ihn daher nicht, obwohl in ihm die Diffusionsmöglichkeit für atomaren Wasserstoff vorhanden ist.

7. Die Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit auf Spaltebenen[1]).

Durch Pulvern eines Kristalls wird sein thermodynamisches Potential erhöht, und daher mit abnehmender Korngröße auch seine Löslichkeit[2]). Bei dieser Kaltbearbeitung vollziehen sich aber auch Veränderungen im Molekül, welche die Lösungsgeschwindigkeit erhöhen können. Die Wirkung beider Effekte zu trennen wird im allgemeinen schwierig sein, besonders wenn das Löslichkeitsgleichgewicht sich schnell einstellt.

Die Veränderung der Moleküle auf einer Spaltebene sollte schon leichter zu erkennen sein, besonders wenn es sich um Stoffe handelt, die vom Lösungsmittel zersetzt und dann gelöst werden.

Peter Rieß[3]) zeigte, daß eine alte Glimmerfläche sich von einer frischen Spaltebene wesentlich unterscheidet. Auf einer frischen Spaltebene kondensiert sich der Wasserdampf in einer gleichmäßigen Schicht, nach einigen Stunden verliert die Spaltebene diese Eigenschaft und der Wasserdampf

[1]) G. Tammann und Straumanis, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **169**, 369 (1928).

[2]) G. Tammann, Mischkristalle und ihre Atomverteilung S. 89.

[1]) G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **130**, 87 (1923).

[2]) W. Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **34**, 495 (1901); sowie Hullet, Ztschr. physikal. Chem. **37**, 385 (1901) u. **47**, 356 (1903).

[3]) Peter Rieß, Pogg. Ann. **67**, 354 (1846).

Digitized by Google

kondensiert sich auf ihr in Tröpfchen. Die frische Spaltebene erscheint nach dem Behauchen ungetrübt in der Durchsicht, bei stärkerem Behauchen erscheinen die Farben dünner Plättchen und bei totaler Reflexion wird das Licht einheitlich reflektiert. Eine gealterte Spaltebene erscheint trübe in der Durchsicht und matt im reflektierten Licht. Berührt man ein aufgeladenes Elektroskop mit einer gealterten Glimmerplatte, so tritt keine Entladung ein, wohl aber bei Berührung mit einer frischen Spaltebene. Nur wenn die frische Spaltebene über $CaCl_2$ aufbewahrt oder wenn sie erhitzt wurde, so tritt bei Berührung mit ihr keine Entladung ein, aber in kurzer Zeit erhält sie an der Luft ihre Entladungsfähigkeit wieder. Nach einigen Stunden wird die frische Spaltebene durch Anhauchen getrübt.

Das elektrische Leitvermögen der frischen Spaltebene spricht dafür, daß auf ihr sich eine zusammenhängende, leitende Schicht befindet, während sie der gealterten Spaltebene fehlt oder nicht mehr zusammenhängend ist.

Ferner wird durch einen Wassertropfen, der sich noch so kurze Zeit auf einer frischen Spaltebene befindet, die unter ihm liegende Stelle der Spaltebene gealtert, was man daran erkennt, daß diese Stelle nach Entfernung des Wassertropfens beim Anhauchen trübe wird, während seine Umgebung klar bleibt. Das Wasser entfernt also Stoffe der frischen Oberfläche, die die Kondensation des Wasserdampfes zu einer zusammenhängenden Schicht begünstigen.

Wäre der Unterschied zwischen einer frischen und einer gealterten Spaltebene auf eine adsorbiete Luftschicht auf der gealterten Spaltebene zurückzuführen, so wäre zu erwarten, daß die gealterte Spaltebene durch Benetzung wieder frisch würde, es wird aber die frische sofort alt.

Auf der frischen Spaltebene befinden sich Trümmer der Glimmer-Moleküle, die H_2O, Al_2O_3 und SiO_2 enthalten und bei gleichmäßiger Verteilung auf der Spaltebene sofort Wasserdampf in zusammenhängender Schicht absorbieren, wodurch die Spaltebene elektrisch leitend wird. Mit der Zeit scheiden sich aus der Schicht wasserhaltige Silikate aus, die Schicht zerteilt sich in nicht mehr zusammenhängende Teile, das elektrische Leitvermögen verliert sich und die Nichtbenetzbarkeit der Glimmerebene tritt hervor. Wenn diese Deutung zutrifft, so müssen bei der ersten Einwirkung von Wasser auf eine frische Glimmerspaltebene größere Mengen des Glimmers aufgenommen werden als bei der zweiten und den folgenden Einwirkungen. Das trifft auch zu.

Von einer Spaltebene (75 cm^2) wurden beim ersten Berieseln mit 5 cm^3 Wasser 0,028 mg aufgenommen, während beim zweiten und dritten nur 0,004 mg gelöst wurden.

Beim Spalten einer Glimmerplatte wird eine Schicht in Wasser löslich, die 2,4mal dicker ist als der Atomkomplex K_2O, H_2O, $3\,Al_2O_3$, $6\,SiO_2$. Auch bei der erstmaligen Behandlung von feingepulvertem Feldspat mit Wasser werden viel größere Mengen von Kali aufgenommen als bei den folgenden[1]).

Durch Spalten und Brechen werden also die Atomkomplexe der neu entstandenen Oberflächen dahin verändert, daß sie gegenüber der zersetzenden Wirkung des Wassers reaktionsfähiger werden.

8. Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Geschwindigkeit der Reduktion von Silberbromid.

Schreibt man auf einer photographischen Bromsilber-Platte mit einem stumpfen Glasstabe, so tritt bei der Wirkung von Ammoniakdampf[2]) die Schrift dunkler hervor. Ebenso kann man die Schrift durch Baden der Platte in den gewöhnlichen reduzierenden Entwicklerlösungen, wie Hydrochinon, Zinnchlorür usw., schwarz auf hellem Grunde deutlich hervorrufen.

Durch die scherende Beanspruchung der Silberbromid-Kriställchen beim Beschreiben treten Gleitungen auf Rhombendodekaeder-Ebenen in der Richtung der langen Diagonale des Rhombus auf, wodurch die Spaltung des Silberbromids erleichtert wird. Dadurch wird die Reaktionsfähigkeit des Silberbromids, wie bei den Metallen, gesteigert. Durch dieselbe Gleitung tritt im Natriumchlorid-Kristall[3]) Doppelbrechung auf.

Analoge Erscheinungen sind letzthin[4]) an Natriumchlorid Kristallen beobachtet worden. Bei der Einwirkung von β- und γ-Strahlen des Radiums werden die Natriumchlorid-Kristalle gelb und ändern diese gelbe Farbe im Tageslicht nicht, werden sie aber vor der ersten Bestrahlung oder nach derselben plastisch deformiert, so werden sie bei der darauffolgenden Belichtung blau durch ausgeschiedene Natrium-Teilchen. Wie jeder typische Kaltbearbeitungseffekt beim Erhitzen zurückgeht, so bleibt auch, wenn vor der Belichtung der deformierte Kristall auf 200 bis 300° erhitzt worden war, die Blaufärbung bei der Belichtung aus. Auch hier wird durch dieselbe Gleitung wie beim Silberbromid, nach der im Natriumchlorid Doppelbrechung auftritt, die Ausscheidung des Kations aus dem Gitterverbande und seine Sammlung zu kleinen Teilchen durch die Kaltbearbeitung begünstigt.

9. Farbenänderungen durch Kaltbearbeitung.

Beim Polieren von gefärbten Kristallen oder bei der Strichprobe gefärbter Mineralien treten in der Regel Farbenänderungen auf, aber diese Farben-

[1]) Cushman, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 779 (1908), und Ramann, Bodenkunde. 3. Aufl. 1911, S. 25.

[2]) Eder, Handb. der Photographie Bd. II, 1; Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der photogr. Negativverfahren.

[3]) E. Rensch, Pogg. Ann. **132**, 441 (1867); **147**, 307 (1872).

[4]) K. Przibram, Wien. Ber. d. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Kl. A, 2a **136**, 43 (1927).

Digitized by Google

änderungen werden durch die Feinverteilung so stark beeinflußt, daß eine eventuelle Farbenänderung durch Kaltbearbeitung vollständig von der durch die Feinverteilung bedingten verdeckt wird.

Bei stark reflektierenden, also undurchsichtigen Kristallen erscheint das Pulver oder der Strich dunkler als die Kristallebene, häufig sogar schwarz, und bei durchsichtigen, gefärbten in der Regel heller.

Kompaktes Silber erscheint rein weiß, weil es für alle Farben sehr kleine Absorptionskoeffizienten hat, sehr feinverteiltes Silber erscheint schwarz, weil die auf das Pulver fallenden Strahlen diffus reflektiert werden und daher nur ein sehr geringer Teil des auffallenden Lichts ins Auge des Beobachters gelangt. Diese Auffassung wird durch die Beobachtung C. Christiansens[1]) bestätigt. Ordnet man die Spitzen von 100 Nähnadeln in eine Ebene, so erscheint diese Ebene sammetschwarz, aus dem angegebenen Grunde.

Dagegen werden gefärbte durchsichtige Kristalle oder Gläser durch feine Verteilung heller, weil zu dem aus dem Innern der Teilchen zurückkehrenden Licht noch viel mehr diffus reflektiertes Licht kommt, als von einer reflektierenden Ebene.

Diese Änderungen der Farbe bei der Feinverteilung erschweren die Entscheidung der Frage, ob sich durch die Zerteilung die wahre Eigenfarbe ein wenig ändert. Nur bei einigen metallischen Mischkristallen, die im harten und weichen Zustande bei gleichen glatten Oberflächen miteinander verglichen werden können, treten deutliche Änderungen der Farbe beim Walzen auf, die beim Erhitzen in die ursprüngliche Farbe der aus der Schmelze entstandenen Mischkristalle zurückgehen.

Die Farbe harter und weicher Au-Ag-Cu-Legierungen[2]).

Gewisse Au-Ag-Cu-Legierungen werden beim Walzen deutlich gelber. Beim Erhitzen ändert sich die Farbe der harten Legierungen in der durch folgende Tabelle beschriebenen Weise.

Eine Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung wurde auch bei den γ-Cu-Zn-Mischkristallen mit 40 bis 30 % Cu gefunden[3]). Beim Feilen wurden die weißen Bruchflächen gelblich.

Bei der Umwandlung eines gefärbten Kristalls in eine andere stabilere Form ändert sich die Farbe, wie bei der des gelben HgJ_2 in das rote. Diese

Temperatur	0,3 Mol Au Ag/Cu = 1/2	0,35 Mol Au Ag/Cu = 1	0,4 Mol Au Ag-Cu = 2
100	—	—	—
150	gelbweiß	gelbgrün	grüngelb
200	—	—	—
250	—	—	—
300	—	gelb	grünweiß
400	gelbrot	—	—
450	—	—	—
500	—	—	—
600	—	—	—
700	—	weißgelb	weißgrünlich
800	rotweiß	—	—

Umwandlung kann durch Drücken oder Ritzen des gelben Kristalls ausgelöst werden. Es handelt sich aber hier nicht um einen eigentlichen Kaltbearbeitungseffekt, sondern um die Auslösung eines instabilen Zustandes, ähnlich dem schlagempfindlicher Explosivstoffe.

Neben dem chemischen Verhalten ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung, wie das elektrische Leitvermögen, der Ferromagnetismus und insbesondere die elastischen Eigenschaften.

Nur eine Erscheinung, die Tribolumineszenz, soll noch erwähnt werden. Beim Zerbrechen senden Licht aus die Kristalle von 12 % der untersuchten Salze und etwa 20 % der untersuchten organischen Stoffe[1]). Das bekannteste Beispiel ist der Rohrzucker. Vielleicht werden bei den tribolumineszenten Stoffen durch die Bruchflächen Moleküle zerrissen, während bei den anderen das nicht stattfindet.

Der Einfluß auf die chemischen Eigenschaften tritt bei metallischen Stoffen besonders deutlich hervor, weil ihre Reaktionsfähigkeit im festen Zustand so sehr viel größer ist als die der nichtmetallischen. Doch auch bei den Silikaten und den Silbersalzen sind deutliche Wirkungen der Kaltbearbeitung festzustellen.

Die Kaltbearbeitungseffekte verschwinden sämtlich bei erhöhter Temperatur. Bei Metallen, wenn 1/3, bei Salzen, wenn die halbe absolute Temperatur des Schmelzpunktes überschritten wird.

Die plastische Deformation vollzieht sich durch Gleitungen auf den Gleitebenen der Kristalle und hierbei treten in dem Atomen Veränderungen ein, die die beschriebenen Änderungen des chemischen Verhaltens bedingen.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

[1]) C. Christiansen, Wied. Ann. **19**, 257 (1884).

[2]) G. Tammann u. C. L. Wilson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 159 (1928).

[3]) F. Sauerwald, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **111**, 251 (1920).

[1]) M. Trautz, Ztschr. physikal. Chem. **53**, 1 (1905).

(Eingegangen 6. Dezember 1928.)

Digitized by Google

BERECHNUNG DER INTEGRALEN UND DIFFERENTIALEN LÖSUNGS- UND VERDÜNNUNGSWÄRMEN DES KCl UND DER MOLARWÄRMEN VON KCl-LÖSUNGEN IN GROSSER VERDÜNNUNG.

Von *E. Lange* und *J. Monheim*.

Auf Grund der von E. Lange u. P. A. Leighton[1]) gewonnenen integralen Verdünnungswärmen V_m lag es nahe, daraus die konzentrationsabhängigen integralen und differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl für das Gebiet geringer Konzentrationen unter Benutzung von zwei geeigneten, experimentell ermittelten L_m-Anschlußwerten für 12,5 und 25° zu berechnen, da direkte Messungen hier nur zum Teil möglich sind[2]). Die dazu benutzten Beziehungen, ausgehend von V_m und zum Teil auch von L_m, seien im folgenden einzeln diskutiert.

Die Neigungsgrößen der V_m-Kurven bei den drei niedrigsten Konzentrationen in der oben genannten Arbeit stimmen soweit überein, daß man, bestärkt durch die theoretische Forderung nach Debye-Hückel, mit genügender Sicherheit eine bei $\sqrt{m}$-Abszisse geradlinige Extrapolation bis auf unendliche Verdünnung vornehmen kann, wie es ja auch schon bei der erwähnten Aufstellung der V_m-Kurven erfolgt ist. Diese Annahme, deren Gültigkeit experimentell natürlich nur innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit bewiesen werden kann, dürfte kaum eine mehr als 1 cal betragende additive Unsicherheit aller V_m-Werte enthalten.

Unterhalb $^1/_{100}$ molar sei also Gültigkeit der Beziehung

$$V_m = +376\sqrt{m} \text{ für } 25^0 \text{ und } V_m = +289\sqrt{m}$$

für 12,5° angenommen; oberhalb dieser Konzentration sind die experimentellen Werte zum Teil durch Interpolation ausgeglichen. (Tabelle 2, Spalte 2 und 3.)

Für die integralen Lösungswärmen L_m gilt

$$L_0 = L_m + V_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1a)$$

bzw.
$$L_m = L_0 - V_m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1b).$$

Um nun zunächst nach (1a) aus V_m die erste Lösungswärme L_0 zu erhalten, wurde für beide Temperaturen je ein L_m-Anschlußwert benutzt. Für 25° konnte aus einer früheren Arbeit[3]) der Anschlußwert $L_m = -4223{,}5$ cal/Mol bei $c = 0{,}6686$ Mol/100 Mol H_2O oder $m = 0{,}364$ Mol/Liter entnommen werden. Da für 12,5° kein geeigneter Wert vorlag, führten wir nach der mehrfach beschriebenen Methode bei dieser Temperatur einige Messungen von Lösungswärmen aus, deren Ergebnis in Tab. 1 aufgeführt ist. Im Rahmen dieser Messungen wurde gleichzeitig die Lösungswärme L_m bei der angegebenen höheren Konzentration $c = 0{,}895$ Mol KCl/100 Mol H_2O bzw. $m = 0{,}4863$ Mol/Liter bestimmt und in Tab. 1 der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Tabelle 1[1]).

Gemessene Lösungswärmen des KCl bei 12,50°.

Gewicht der zugegebenen Einzelportionen in g	Korrigierte Temperaturdifferenzen ΔT	Gemessene Wasserwerte in cal/Grad	Wärmetönungen in cal	Endkonzentration c in Mol KCl 100 Mol H_2O	Integrale Lösungswärme L_m in cal Mol KCl
Vorgelegte Wassermenge 250,265 g.					
4,6361	− 1,0536	274,93	− 289,67	0,4476	− 4658,7
4,6326	− 1,0512	274,92	− 288,99	0,4473	− 4651,2
Vorgelegte Lösung, enthaltend 250,265 g Wasser und 4,6361 g KCl.					
4,6384	− 1,0334	273,19	− 282,32	0,8954	− 4598,4
Vorgelegte Lösung, enthaltend 250,265 g Wasser und 4,6326 g KCl.					
4,6270	− 1,0349	272,88	− 282,40	0,8940	− 4601,0

Als Mittelwert ergibt sich für 12,5° der Anschlußwert $L_m = -4655$ cal/Mol bei $c = 0{,}4474$ Mol KCl/100 Mol H_2O bzw. $m = 0{,}2446$ Mol/Liter. Damit folgt nach (1a) als erste Lösungswärme für 25° $L_0 = -4157$ cal/Mol und für 12,5° $L_0 = -4632{,}5$ cal/Mol. Mittels dieser ersten Lösungswärmen erhält man nach (1b) aus den V_m-Werten die übrigen integralen Lösungswärmen, die in Tab. 2, Spalte 9 u. 10 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Die differentialen Lösungswärmen Λ_m wurden aus diesen L_m-Beträgen und den in intermediäre Verdünnungswärmen $V_{m_h m_n}$ zerlegten V_m-Kurven nach der Formel

$$\Lambda_m = \frac{d(L_m \cdot m)}{dm} = L_m + \frac{dL_m}{d\ln m}$$

$$= L_m - \frac{V_{m_h m_n}}{m_h - m_n} \cdot m_{mittel} \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

berechnet, wobei jeweils m_h und m_n die höhere bzw. niedrigere Konzentration bedeutet. Die Resultate sind ebenfalls in Tab. 2, Spalte 12 und 13 und Fig. 1 aufgenommen.

Die differentialen Verdünnungswärmen Φ_m in Spalte 6 und 7 der Tab. 2 sowie in Fig. 1 ergeben sich unmittelbar aus den V_m-Werten, un-

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 566 (1928).

[2]) Damit werden die früheren, sich auf das gesamte übrige, bei 25° zugängliche Konzentrationsgebiet erstreckenden Angaben der Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl (J. Wüst und E. Lange, Zeitschr. f. physik. Chem. **116** 161 [1925]) im Kurvenanfang richtig vervollständigt.

[3]) Ztschr. phys. Chem. **116**, 188 (1925) mit einer L_m-Korrektur von + 7,5 cal/Mol nach einer späteren Arbeit von E. Lange und F. Dürr, Ztschr. Elektrochem. **32**, 86 (1926).

[1]) Sämtliche Gewichte sind auf Vakuum korrigiert.

Digitized by Google

abhängig von den dem absoluten Betrag nach größeren Fehlern in obigen L_m-Anschlußwerten; und zwar gilt

$$\Phi_m = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{V_{m_h m_s}}{m_h - m_n} \cdot m_{mittel}, \quad \ldots \quad (3)$$

wenn $\frac{n_2}{n_1}$ das — bei der Rechnung auf $n_1 = 100$ Mol Wasser bezogene — Molenverhältnis der jeweiligen Lösung darstellt.

Diese Φ_m-Werte können z. B. bei der Beurteilung Verwendung finden, ob und wie stark die aus Gefrierpunktsmessungen erhaltenen Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels einer Lösung bei der Umrechnung auf eine andere Temperatur korrigiert werden müssen[1]).

Aus obigen für 12,5 und 25° angegebenen Daten für V_m, L_m, Λ_m und Φ_m lassen sich nun die zugehörigen mittleren Temperaturkoeffizienten für das Temperaturgebiet 12,5 bis 25°, also für eine mittlere Temperatur von 18,75° angeben, die in den Spalten 5, 8, 11, 14 der Tab. 2 aufgeführt sind. Wie schon in der früheren Arbeit S. 570 erwähnt wurde, steigt der experimentell ermittelte Temperaturkoeffizient von V_m in einer bei $\sqrt{m}$-Abszisse nur schwach gekrümmten Kurve an. Es ist bemerkenswert, daß ihre Abweichung von einer strengen $\sqrt{m}$-Proportionalität verhältnismäßig viel geringer ist als die Abweichungen der V_m-Werte selbst von dem $\sqrt{m}$-Gesetz. Von den Temperaturkoeffizienten ist besonders dV_m/dT für experimentelle Untersuchungen von Bedeutung; z. B. geht aus $V_m^{12,5°} = +2{,}7$ cal/Mol bei der Konzentration 0,617 Mol KCl/100 Mol H_2O und dem zur selben Konzentration gehörigen Temperaturkoeffizienten $dV_m/dT = +5{,}37$ cal/Mol pro Grad hervor, daß es sehr wesentlich ist, die gewünschte Versuchstemperatur möglichst genau (u. U. auf $^1/_{100}$ Grad) inne zu halten.

Rein mathematisch ergibt sich in Anlehnung an Beziehung (3), daß, sofern V_m oder dV_m/dT $\sqrt{m}$ proportional ist, Φ_m bzw. $d\Phi_m/dT$ mit $m^{3/2}$ ansteigt. Daraus folgt also, entsprechend der tatsächlich annähernden $\sqrt{m}$-Proportionalität von dV_m/dT, daß — wie sich an Hand der Zahlen leicht nachprüfen läßt — $d\Phi_m/dT$ bis zu den angegebenen relativ hohen Konzentrationen ungefähr $m^{3/2}$ proportional ist[1]).

Eine besondere Bedeutung haben diese Koeffizienten insofern, als sie in enger Beziehung zu den charakteristischen Molarwärmen der Elektrolytlösungen stehen. Denkt man sich die Wärmekapazität einer 1 Mol Salz enthaltenden Lösung von der Konzentration m additiv zusammengesetzt aus der Wärmekapazität des darin befindlichen Wassers und der scheinbaren Molarwärme ζ_m des gelösten Salzes und sei C_{Salz} die Molwärme des festen Salzes, dann ist

$$\frac{dL_m}{dT} = C_{Salz} - \zeta_m \quad \text{bzw.} \quad \zeta_m = C_{Salz} - \frac{dL_m}{dT} \cdot \quad \ldots \quad (4)$$

[1]) Vgl. Lewis, Randall, Redlich, Thermodynamik, S. 246, 247.

[1]) E. Lange und G. Meßner, Ztschr. Elektrochem. **33**, 440 (1927).

Zusammenstell

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\sqrt{\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}}$	$\frac{\text{Mol KCl}}{100 \text{ Mol } H_2O}$	$V_m^{12,5°}$	$V_m^{25°}$	dV_m/dT	$\Phi_m^{12,5} \times 10^3$	$\Phi_m^{25°} \times 10^3$	$d\Phi_m/dT \times 10^3$	$L_m^{12,5°}$	$L_m^{25°}$	dL_m
0	0	0	0	0	0	0	0	− 4632,5	− 4157,0	+ 38
0,02	0,0007	+ 5,8	+ 7,5	+ 0,14	+ 0,0208	+ 0,0271	+ 0,0005	4638,3	4164,5	37
0,06	0,0065	17,3	22,6	0,42	0,562	0,732	0,0135	4649,8	4179,6	37
0,10	0,0181	28,3	37,3	0,72	2,03	2,90	0,0686	4660,8	4194,3	37
0,14	0,0354	35,6	48,6	1,04	3,76	6,20	0,195	4668,1	4205,6	37
0,18	0,0587	40,5	57,6	1,37	5,34	10,68	0,428	4673,0	4214,6	36
0,22	0,0878	43,7	64,9	1,70	5,35	15,71	0,825	4676,2	4221,9	36
0,26	0,1227	45,0	70,6	2,05	+ 2,09	20,25	1,448	4677,5	4227,6	35
0,30	0,1636	44,7	75,0	2,42	− 6,71	22,58	2,356	4677,2	4232,0	35
0,34	0,2104	42,8	77,9	2,81	24,20	20,83	3,598	4675,3	4234,9	35
0,38	0,2632	39,3	79,6	3,22	50,53	14,21	5,176	4671,8	4236,6	34
0,42	0,3220	34,6	80,1	3,64	88,87	+ 0,644	7,148	4667,1	4237,1	34
0,46	0,3867	28,8	79,7	4,07	143,1	− 23,98	9,552	4661,3	4236,7	33
0,50	0,4575	21,8	78,0	4,50	225,5	69,54	12,44	4654,3	4235,0	33
0,54	0,5343	13,0	74,6	4,93	− 342,5	143,8	15,87	4645,5	4231,6	33
0,58	0,6172	2,7	69,8	5,37		254,9		4635,2	4226,8	32
0,62	0,7062		63,5			399,6			4220,5	
0,66	0,8014		55,5			568,1			4212,5	
0,70	0,9028		46,4			− 757,5			4203,4	

Die Zahlen in den einzelnen Spalten sind, gemessen an ihrer absoluten Genauigkeit, z. T. mit zu viel Dezi- lassen. Weiteres über die Genauigkeit findet sich im Text angegeben. Die Umrechnung der Konzentrationsangabe 5. Aufl., S. 405) für 25° durchgeführt wurde, ist praktisch temperaturunabhängig.

Digitized by Google

Unter Benutzung von

$C_{Salz} = 12{,}02$ cal/Grad pro Mol[1]) für $18{,}75^0$ ergeben sich dann die in Spalte 15 angegebenen ζ_m-Werte, die, wie man sieht, alle negativ sind und von denen vor allem der erste Wert, ζ_0, einiges Interesse bietet, da er sich aus der scheinbaren Molarwärme des Kations und der des Anions additiv zusammensetzt.

Ganz ähnlich lassen sich die partiellen Molarwärmen des Wassers, c_{p_1}, und des Salzes, $\bar{c}_{p_2}$, aus $\frac{d\Phi_m}{dT}$ und $\frac{dA_m}{dT}$ nach den Formeln

$$\frac{d\Phi_m}{dT} = C_{Wasser} - \bar{c}_{p_1}, \text{ also } \bar{c}_{p_1} = C_{Wasser} - \frac{d\Phi_m}{dT} \quad (5)$$

und

$$\frac{dA_m}{dT} = C_{Salz} - \bar{c}_{p_2}, \text{ also } \bar{c}_{p_2} = C_{Salz} - \frac{dA_m}{dT} \quad (6)$$

berechnen, wenn man

für C_{Salz} wieder 12,02 cal/Grad pro Mol Salz und für $C_{Wasser} = 18{,}00349$ cal/Grad pro Mol Wasser

einsetzt. Der letztere Wert wurde nach der von W. Jaeger und H. v. Steinwehr[2]) für die spez. Wärme angegebenen Formel

$$c_{H_2O} = \frac{4 \cdot 2048 - 0{,}001768\,t + 0{,}00002645\,t^2}{4 \cdot 1843} \; 15^0\text{-cal}$$

bestimmt und stellt die mittlere Molwärme des Wassers für das Temperaturintervall von 12,5 bis 25^0, also für die mittlere Temperatur $18{,}75^0$ dar.

[1]) Nach H. Miething, Tabellen des Wärmeinhaltes.
[2]) Ann. Physik **64**, 305 (1921).

Dieser mittlere Wert weicht von dem für $18{,}75^0$ nach der gleichen Formel berechneten wahren Wert 18,00200 nur unbedeutend ($< 0{,}1\,^0/_{00}$) ab. Entsprechend ergibt sich die mittlere spez. Wärme des Wassers zu 0,999306 bzw. die wahre zu 0,999223. Die spezifischen wie die Molwärmen des Wassers sind mit einer zu großen absoluten Genauigkeit angegeben und in die Rechnung eingesetzt, um die Konzentrationsabhängigkeit der Werte in Spalte 16, 18 und 19, Tab. 2 mit ihrer relativ größeren Genauigkeit deutlich erkennen zu lassen. Es entspricht den Definitionen, daß in unendlicher Verdünnung $\zeta_0 = \bar{c}_{p_2}{}^0$ ist.

Aus $\bar{c}_{p_1}$ und $\bar{c}_{p_2}$ erhält man die Wärmekapazität C einer gegebenen, aus n_1 Mol Wasser und n_2 Mol Salz bestehenden Lösung nach

$$C = n_1 \cdot \bar{c}_{p_1} + n_2 \cdot \bar{c}_{p_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und daraus durch Umrechnung auf 1 g Lösung (Mol.-Gew. des Wassers = 18,016 g, Mol.-Gew. von KCl = 74,56 g) die spezifischen Wärmen c_L der Lösungen

$$c_L = \frac{n_1 \cdot c_{p_1} + n_2 \cdot \bar{c}_{p_2}}{n_1 \cdot 18{,}016 + n_2 \cdot 74{,}56} \text{ cal/Grad pro Gramm.} \quad (8)$$

Für 1 Mol Lösung, bestehend aus N_1 Mol Wasser und N_2 Mol Salz, wobei $N_1 + N_2 = 1$ ist, ergibt sich die Molwärme C_L

$$C_L = \frac{n_1 \cdot c_{p_1} + n_2 \cdot \bar{c}_{p_2}}{n_1 + n_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Die spezifischen Wärmen und die Molwärme der Lösung sind in Spalte 18 und 19 von Tab. 2

lle 2.
r Resultate.

	12	13	14	15	16	17	18	19
				Mittelwerte für das Temperaturintervall von 12,5 bis 25°				
Mol/Liter	$\Phi_m^{12,5°}$	$\Phi_m^{25°}$	$d\Phi_m/dT$	ζ_m	$\bar{c}_{p_1}$	$\bar{c}_{p_2}$	c_L	C_L
0	− 4632,5	− 4157,0	+ 38,04	− 26,02	+ 18,003 49	− 26,02	0,999 306	18,003 49
0,02	4641,2	4168,3	37,83	25,88	18,003 49	25,81	0,999 265	18,003 17
0,06	4658,5	4190,8	37,41	25,60	18,003 48	25,39	0,998 945	18,000 66
0,10	4672,1	4210,4	36,94	25,30	18,003 42	24,92	0,998 306	17,995 67
0,14	4678,7	4223,1	36,45	24,98	18,003 30	24,43	0,997 351	17,988 27
0,18	4682,1	4232,8	35,94	24,65	18,003 06	23,92	0,996 084	17,978 47
0,22	4682,3	4239,8	35,40	24,32	18,002 67	23,38	0,994 509	17,966 38
0,26	4679,2	4244,1	34,81	23,97	18,002 04	22,79	0,992 630	17,952 04
0,30	4673,1	4245,8	34,18	23,60	18,001 13	22,16	0,990 455	17,935 52
0,34	4663,8	4244,8	33,52	23,21	17,999 89	21,50	0,987 990	17,916 94
0,38	4652,6	4242,0	32,85	22,80	17,998 31	20,83	0,985 243	17,896 38
0,42	4639,5	4237,3	32,18	22,38	17,996 34	20,16	0,982 218	17,873 87
0,46	4624,3	4230,5	31,50	21,95	17,993 94	19,48	0,978 926	17,849 57
0,50	4605,0	4219,8	30,82	21,52	17,991 05	18,80	0,975 373	17,823 47
0,54	4581,4	4204,7	30,14	21,09	17,987 62	18,12	0,971 566	17,795 71
0,58		4185,5		20,65				
0,62		4163,9						
0,66		4141,6						
0,70		4119,5						

malen angegeben, und zwar lediglich deshalb, um die relative, genauere Konzentrationsabhängigkeit erkennen zu Mol/Liter in Mol/100 Mol H_2O, die mit Hilfe der Dichteangaben von Baxter (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel,

Digitized by Google

enthalten; es ist bemerkenswert, daß die spezifischen Wärmen in großer Verdünnung sich nicht streng proportional der Konzentration verändern.

In bezug auf die Genauigkeit der Meßresultate läßt sich sagen, daß die Unsicherheit der Zahlen in den Spalten 3 bis 8, ferner 11, 14, 15 und 17 der Tab. 2 bis zu einigen Prozent ansteigen kann. Die absoluten Beträge in den Spalten 9, 10, 12 und 13 können um etwa $1\,^0/_{00}$ schwanken. Dagegen dürfte die gegenseitige Abstufung aufeinanderfolgender L_m-, Λ_m- und V_m-Werte bis auf wenige Zehntel Kalorien, mindestens aber auf 1 cal genau sein. Unter Annahme der Richtigkeit der als Grundwert dienenden Molarwärme des reinen Wassers folgt die Genauigkeit der $\bar{c}_{p_1}$-Werte an Hand der Gleichung (5) aus der entsprechenden für $d\Phi_m/dT$ angegebenen. Bei den Zahlen der Spalten 18 und 19, die sich ebenfalls auf den Wert des Wassers stützen, wächst die Fehlergrenze mit steigender Konzentration bis auf maximal $\pm$ $0{,}2\,^0/_{00}$. Hierbei bezieht sich — ähnlich wie bei den L_m- und Λ_m-Werten — die verhältnismäßig große Zahl der angegebenen Dezimalstellen nur auf die Konzentrationsabhängigkeit. Es leuchtet ein, daß die angegebene Genauigkeit in der Abstufung obiger Werte für die großen Verdünnungen sich durch direkte Messungen mit heute bekannten Hilfsmitteln nicht erreichen läßt.

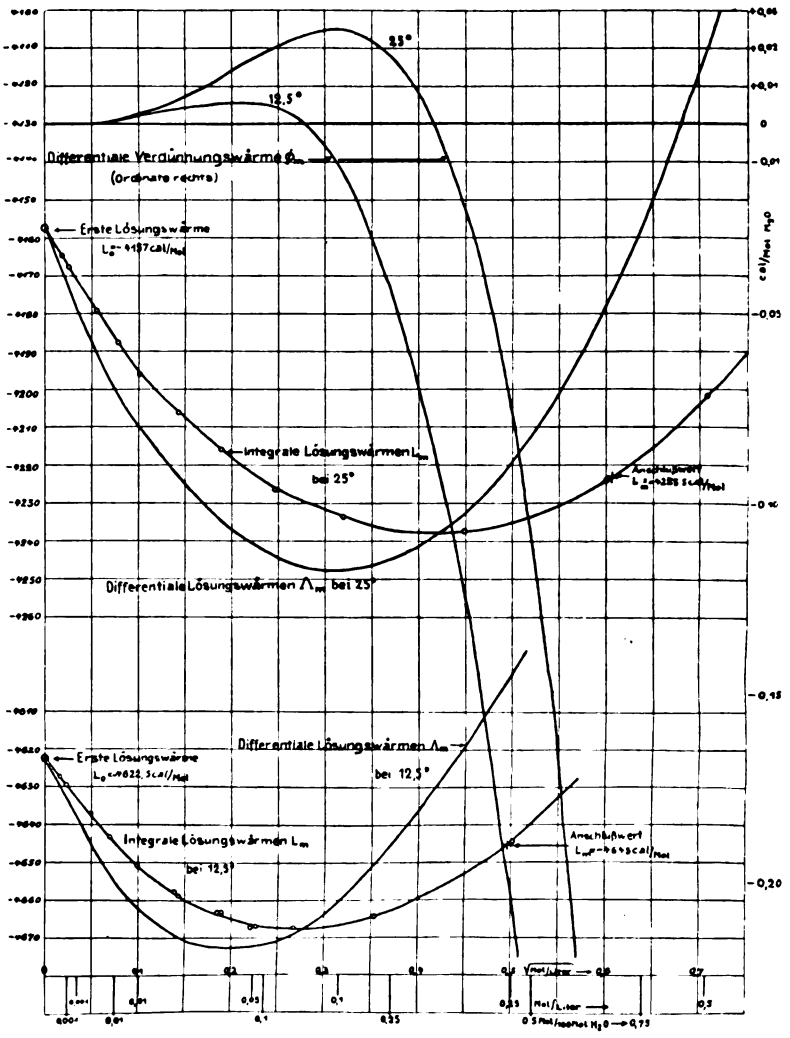


Fig. 1 [1]).
Integrale und differentiale Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl in großer Verdünnung bei 12,5 und 25°.

Ein genauerer Vergleich der Resultate in Tab. 2 mit anderen Messungen läßt sich in zweierlei Hinsicht durchführen; einmal sind in Tab. 3 eine Reihe von geeigneten Meßergebnissen nach W. Nernst und W. Orthmann[1]) bzw. S. M. Naudé[2]) mit den für die entsprechenden Konzentrationen und Temperaturen umgerechneten Werten aus Tab. 2 gegenübergestellt.

Wie aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, dürfte die Genauigkeit der Werte in Spalte 6 von Tab. 3 durchschnittlich einige Zehntel Kalorien betragen, und daraus läßt sich die Genauigkeit der Vergleichswerte in Spalte 4 und 5 annähernd ermessen.

Ein anderer Vergleich sei in bezug auf die spez. Wärme von KCl-Lösungen bei der Konzen-

Tabelle 3.

Vergleich mit anderen Meßresultaten.

Temperatur	Anfangskonzentration in Mol/Liter m_a	Endkonzentration in Mol/Liter m_e	Verdünnungswärmen $V_{m_a\ m_e}$ in cal/Mol		
			Nernst und Orthmann	Naudé	Lange und Leighton
18°	0,004	0,002	+ 7,5		+ 6,1
18°	0,0134	0,0067	+ 6,7		+ 9,3
18°	0,100	0,002	+ 38		+ 43,7
18°	0,333	0,0067	+ 1,2		+ 5,8
17,78°	0,333	0,0067		+ 5,4	+ 4,8
17,78°	0,0133	0,0067		+ 7,7	+ 9,2
12,23°	0,0133	0,0067		+ 8,3	+ 7,1
12,23°	0,333	0,0067		− 23,7	− 21,6

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **135**, 207, 208 (1928).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **135**, 231, 233 (1928).

[1]) Die L_m- und Λ_m-Kurven für 12,5° sind versehentlich um 10 cal zu positiv angegeben, so daß z. B. die erste Lösungswärme L_o — 4632,5 cal/Mol lauten muß.

Digitized by Google

tration c = 0,25 Mol KCl/100 Mol H_2O oder m = 0,1372 Mol/Liter mit einem von Th. W. Richards und A. W. Rowe[1]) angegebenen Wert durchgeführt. Nach letzteren Autoren ist für eine mittlere Temperatur von 18° die spez. Wärme $c_L = 0{,}9859_2$ 18°-cal, was nach W. Jaeger und H. v. Steinwehr[2]) in 15°-cal ausgedrückt $c_L = 0{,}98529$ beträgt. Aus Tab. 2, Spalte 18 ergibt sich für dieselbe Konzentration c = 0,98591. Richards und Rowe schätzen ihre Resultate auf 0,5 ‰ genau. Unser Wert zeigt eine Unsicherheit von nur 0,1 ‰, so daß die Übereinstimmung innerhalb der beiderseitigen Fehlergrenzen als gut bezeichnet werden kann.

Auf eine theoretische Diskussion der Resultate soll erst eingegangen werden, wenn weitere in Gang befindliche Messungen abgeschlossen sind.

München, Chem. Labor. d. Bayer. Akad. der Wissenschaften, Phys. Chem. Abtlg., Mitte Okt. 1928.

(Eingegangen am 20. Oktober 1928.)

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 788 (1921).
[2]) A. a. O.

SYSTEM: o-KRESOL-METHYLALKOHOL-WASSER.

Von *Géza von Szelényi.*

Das altbekannte Verfahren der Scheidung der neutralen und sauren Öle der verschiedenen Teere mit Natronlauge, ist ziemlich kostspielig, und besitzen daher die neuen Verfahren große Wichtigkeit, mit deren Hilfe das Natronlauge-Verfahren umgangen und die Scheidung der neutralen und sauren Öle ausschließlich durch physikalchemische Verfahren vollzogen wird.

Das physikalchemische Verfahren der Scheidung der sauren und neutralen Öle basiert auf der verschiedenen Löslichkeit der Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Phenole und deren verwandte Verbindungen lösen sich, wie dies Rothmund[1]) bereits bewiesen hatte, viel besser in Alkoholen als in Wasser, hingegen ist die Löslichkeit der neutralen Öle und Kohlenwasserstoffe in beiden wesentlich geringer. Die neutralen Öle sind zwar in gewissem Grade in Alkohol löslich, dieser Umstand, besonders wenn der Alkohol stark konzentriert ist, erschwert die Scheidung der Phenole von den neutralen Ölen.

Es versuchten daher die verschiedenen Forscher durch Beimischung von Wasser die Phenol- und Kohlenwasserstofflöslichkeit gegeneinander zu verschieben.

Am besten bekannt ist das durch die Riebeckschen Montanwerke verwendete Graefe[2]) Verfahren, nach welchem die Teeröle oder der Teer mit 90%igem Äthylalkohol gewaschen werden und auf diesem Wege die sauren Öle durch Alkohol extrahiert werden, dagegen die neutralen Öle, da sie in Äthylalkohol schwer löslich sind, von den sauren Ölen getrennt werden können.

Bei der Extraktion der Teeröle durch Äthylalkohol spielt die Konzentration des verwendeten Alkohols eine sehr wichtige Rolle sowie auch die Temperatur, bei der diese durchgeführt wird. Die Löslichkeit der neutralen Öle in Äthylalkohol steigt mit der Temperatur. Die Sedimentierung der Fraktion, die mit Alkohol von geringerem spez. Gewicht extrahiert wurde, bietet auch Schwierigkeiten.

[1]) Rothmund, Ztschr. physikal. Chem. **26**, 489 (1898).
[2]) DRP. 232—675.

Dougall und Howles[1]) verwenden zu der Extraktion Alkohol mit 27% Wassergehalt, während Seidenschnur[2]) nur soviel Alkohol verwendet, wie zur Extraktion der Phenole und deren Äther genügt. Zeche Stinnes und Weindel, Essen[3]) verwenden als Lösungsmittel Alkohol mit weniger als 60% Gehalt, Seidenschnur und Schmidt[4]) verwenden ein Gemisch von Alkohol und Benzol im Verhältnisse 4:1, Erdmann[5]) extrahiert mit einer wäßrigen Lösung (50%) von Aceton. Edeleanu[6]) ersetzt die organischen Lösungsmittel durch flüssiges Schwefeldioxyd.

Sehr interessante Untersuchungen publizierten Fr. Fischer[7]), [8]), [9]) und seine Mitarbeiter Hilpert, Glund und Jaeger, die aus den Teerölen die Phenole und deren Äther mit überhitztem Wasser extrahierten. Sie stützten sich auf die Tatsache, daß mit dem Steigen der Temperatur auch (beinahe durchweg) die Löslichkeit steigt, wenn auch nicht im gleichen Verhältnis. Sie hatten durch Anwendung von überhitztem Wasser die geringe Löslichkeit der Phenole und Kohlenwasserstoffe derart gegeneinander verschoben, daß die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe gegenüber Wasser bei hoher Temperatur nur wenig stieg, hingegen die der Phenole stark. Durch diese Verschiebung der Löslichkeit gelang es ihnen, die Phenole von den neutralen Ölen zu trennen. Nach Überwindung der apparativen Schwierigkeiten, und durch Erhöhung der Temperaturen bis auf 350° C erreichten sie eine technisch genügende Absonderung der neutralen Öle von den pphenoligen Bestandteilen.

In Anbetracht dessen, daß bei der Extraktion von Teerölen und Teeren mit Alkohol sowohl der Wassergehalt des Alkohols, als auch die an-

[1]) DRP. 272—689.
[2]) DRP. 378—201.
[3]) A. P. 1—528—313. C. 1925. I. 2745.
[4]) Brennstoffchemie **2**, 49, 73, 81 (1921).
[5]) DRP. 360—745.
[6]) DRP. 216—459.
[7]) Brennstoffchemie **4**, 225 (1923).
[8]) Abh. Kohle **1**, 267 (1915—16).
[9]) Abh. Kohle **4**, 211 (1919).

Digitized by Google

gewandte Temperatur eine wichtige Rolle spielt und unseres Wissens systematische Untersuchungen in dieser Richtung noch nicht durchgeführt wurden, hielten wir es für nicht unzweckmäßig, die gegenseitige Löslichkeit von Phenolen, Wasser und Methylalkohol gründlich zu untersuchen. In erster Linie bestimmten wir die gegenseitige Löslichkeit von Orthokresol, Methylalkohol und Wasser, da o-Kresol der häufigste Repräsentant der Phenolgruppe ist, und weil Methylalkohol, der jetzt synthetisch durch Gasreaktion billig herstellbar ist, in absehbarer Zeit den Äthylalkohol bei der Teerextraktion verdrängen wird.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen das von Rothmund[1]) empfohlene synthetische Verfahren und bestimmten die Lösungstemperaturen von Gemischen bekannter Zusammensetzung[2]).

Die Bestimmungen führten wir in zugeschmolzenen Glasröhrchen aus, in denen wir den Methylalkohol mit bekanntem Wassergehalt eingewogen hatten und dem eine bestimmte Menge o-Kresol zugewogen war. Die Lösungstemperatur wurde im Wasser-, Glycerin- und Parrafinbade mittels Präzisionsthermometer bis auf 0,1 °C genau bestimmt.

Das benützte o-Kresol stammt in chemisch reiner Qualität von der Fa. Merck, Darmstadt, und wurde noch zweimal fraktioniert. Der Siedepunkt war 190° C. Der Methylalkohol war wasserfrei und enthielt weniger als 0,1% Aceton. Die Konzentration des Methylalkohols wurde aus dem spezifischen Gewicht mittels des Pyknometers bestimmt.

Die Lösungstemperatur ermittelten wir auf Grund des Erscheinens und des Verschwindens der kritischen Trübung. In erster Linie bestimmten wir durch langsames Erwärmen die Temperatur, bei der die kritische Trübung verschwindet, dann durch langsames Abkühlen diejenige, bei der die Trübung wieder erschien. Diese Temperaturen sind in den Zahlentafeln Nr. 1 bis 10 zusammengestellt.

Zahlentafel Nr. 1.
0% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
2,30	Nur eine Phase	
4,90	106,5—106,3	106,4
7,70	142,0—141,5	141,75
10,93	155,5—155,2	155,35
19,81	164,7—164,5	164,6
29,65	168,8—169,0	168,9
35,51	170,0—168,5	169,25
48,58	169,3—169,0	169,15
60,33	165,0—164,7	164,85
67,70	152,4—152,2	152,3
75,45	130,5—130,0	130,25

[1]) Rothmund, Ztschr. physikal. Chem. 26, 443 (1898).

[2]) In den hier mitgeteilten Untersuchungen nahm auch Herr Johann von Damokos teil.

Zahlentafel Nr. 2.
1,25% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
7,56	113,5—113,3	113,4
12,61	138,3—138,0	138,15
21,43	164,0—163,5	163,75
30,23	166,0—166,2	166,1
39,57	166,3—166,5	166,4
51,98	165,5—165,3	165,4
67,15	145,0—145,3	145,15
74,15	125,0—124,8	124,9
81,82	100,0—100,5	100,25

Zahlentafel Nr. 3.
2,5% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
1,91	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
4,38	111,5—111,7	111,6
9,46	131,3—131,5	131,4
13,36	141,0—140,8	140,9
20,10	151,5—151,7	151,6
26,51	156,1—155,8	155,95
39,98	156,0—156,5	156,25
45,94	155,5—155,7	155,6
55,63	154,5—154,8	154,65
59,91	152,5—152,2	152,35
68,98	142,8—142,5	142,65
75,88	121,5—121,3	121,4
82,53	92,5—92,3	92,4

Zahlentafel Nr. 4.
4,38% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
1,87	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
4,19	81,5— 81,7	81,6
9,31	120,5—120,5	120,5
13,66	133,5—133,3	133,4
20,38	143,5 143,3	143,4
27,37	147,7—147,5	147,6
36,03	149,2—148,9	149,1
36,85	150,7—150,5	150,6
49,95	148,2—148,6	148,4
53,3	147,5—147,0	147,25
60,48	145,2—145,0	145,1
67,52	140,3—140,5	140,4
75,42	124,8—124,5	124,65
81,05	100,3—100,1	100,2
85,42	66,2— 66,0	66,1

Die Zahlentafel Nr. 1 enthielt die Zusammensetzung der zu den Versuchen verwendeten Methylalkohol-Wasserlösung sowie die Menge des zu diesem gemischten o-Kresols in Gewichts-Prozenten. So ist z. B. aus der Zahlentafel Nr. 3 ersichtlich, wieviel aus 2,5%igem Methylalkohol (also 97,5 Gew.-% Wasser und 2,5 Gew.-% Methylalkohol) bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen o Kresol (in Gew.% des Methylalkohol-Wasser-Gemisches) in maximo zu lösen vermag. Mit Hilfe der angegebenen Zahlen ist daher die Zu-

Digitized by Google

Zahlentafel Nr. 5.

11,52% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
1,85	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
4,74	65,3— 65,6	65,4
9,34	86,2— 86,5	86,35
13,63	101,5—101,5	101,5
20,56	113,5—113,7	113,6
27,91	119,6—120,0	119,8
34,7	124,4—124,0	124,2
37,89	127.5—127,2	127 35
38,94	128,5—128,1	128,3
45,80	131,4—131,5	131,45
49,92	132,7—132,5	132,6
55,10	133,5—133,3	133,4
60,57	132,6—1 2,5	132 55
64,37	128,2—127,9	128,05
77,22	109,5—109,2	109,35
83,3	89,5 — 89,7	89,6
85,1	71,5— 72,0	71,75

Zahlentafel Nr. 6.

15,3% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
1,06	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
4,56	32,5— 32,8	32,65
9,14	67,4— 67,2	67,3
11.65	76,5— 76,6	76,55
21,78	97,3— 97.4	97,35
27,96	104,5—104,5	104,5
33,48	109.5—109,3	109,4
35,93	112,0—111,8	111,9
44,33	115,8—116,0	115,9
46.02	118,7—118,5	118,6
48,62	120,5—120,2	120,35
55.24	124,0—123,5	123,75
60,49	122,3—122,5	122,4
68,51	115,6—115,4	115,5
72,28	105.8—105,4	105,6
78,20	84.1— 83,9	84,0
81,93	67,3— 67,0	67,15

Zahlentafel Nr. 7.

11,52% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
5,7	41,3— 41,2	41,25
10,80	58,5— 58,7	58,6
20,59	79,6— 69,5	79,55
21,90	81,4— 81,3	81,35
30,22	90,7— 90,7	90,7
34,28	96.4— 96,6	96,5
38,98	100,3—100,0	100,15
42,15	103,3—103,5	103.4
46,28	106,8—106,5	106,65
47,34	107,3—107.5	107,4
48,50	108,7—108,5	108,6
51,60	111,5—111,4	111,45
60,05	112,4—112,8	112,6
66,53	107 0—107,2	107,1
71,93	96,5— 96,2	96,35
74.10	93,6— 93,5	93,55
82,54	65,5— 65,4	65,45

Zahlentafel Nr. 8.

15,30% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
6.44	4,8— 4,5	4,65
14,25	26,5—26,5	26,5
19,16	35,3—35.3	35.3
23,56	42,5—42,7	42,6
30,54	53.4—53,6	53.5
33,88	59.1—59,4	59,25
30,10	66,8—67,1	66,95
40.92	70,3—70 5	70,4
48,50	82.3—82,3	82,3
53.91	87 6—87.5	87,55
60,21	89.0—88,8	88,9
65,35	86,8—86,9	86,85
69.59	80.2—80,5	80,35
74,81	68,0—67,6	67,80
78,67	43,3—43,1	43,2

Zahlentafel Nr. 9.

33,42% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
5,94	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
20,4	13,1—13,3	13,2
28,35	24 0—24,5	24,25
32 62	31,5—31,6	31.55
37,07	40 8—40,7	40,75
42,01	47.4—47,3	47,35
49,80	58 8—58,6	58,7
51,4	60,0—59.9	59.95
57,05	62,0—62,2	62,1
62,98	62,5—62,5	62,5
70,96	51,6—51,4	51,5
75,48	40,1—39,8	39.95
77,22	27,0—27,2	27,1

Zahlentafel Nr. 10.

44,3% Methylalkohol (Gew. %).

o-Kresol (Gew.-%)	Lösungstemperatur °C	
	Abgelesene T.	Mittlere T.
22,27	bis — 20° C existiert nur eine Phase	
29,43	11,5—11,0	11,25
34,65	5,5— 5,3	5,4
37,91	+ 0,6— + 0,8	+ 0,7
44,42	10,1— 9,8	10,95
48,50	15,5—15.3	15,4
52,26	18,3—18,4	18,35
61,72	21,7—21,4	21,65
64,78	18,8—18,6	18,7
70,58	10,5—10,8	10,65
75,13	1,5— 1,7	1,6

sammensetzung der untersuchten Gemische genau bestimmt und die Menge der Bestandteile kann für jede angegebene Lösungstemperatur berechnet werden.

Auf Grund der Daten dieser Zahlentafeln haben wir die in der Fig. 1 angeführten Kurven konstruiert. Die Kurven 1 bis 10 stellen die Gleich-

Digitized by Google

gewichtszustände der Zahlentafel Nr. 1—10 dar. Die Ordinaten geben den Kresolgehalt der Lösungsmittel die Abcissen die Lösungstemperaturen an.

Jener Punkt der Kurven, an dem man eine vertikale Tangente anlegen kann, zeigt die höchste Temperatur an, bei der in solchen Systemen noch zwei Phasen auftreten können. Diese Temperatur die sogenannten Binodal-Kurven des Systems konstruieren, mit Hilfe derer man zu jeder Lösungstemperatur die entsprechende Zusammensetzung der Gemische bestimmen kann.

Die Darstellung und Konstruktion der Binodal-Kurven erfolgt nach der bereits bekannten Methode derart, daß man die im Gleichgewicht be-

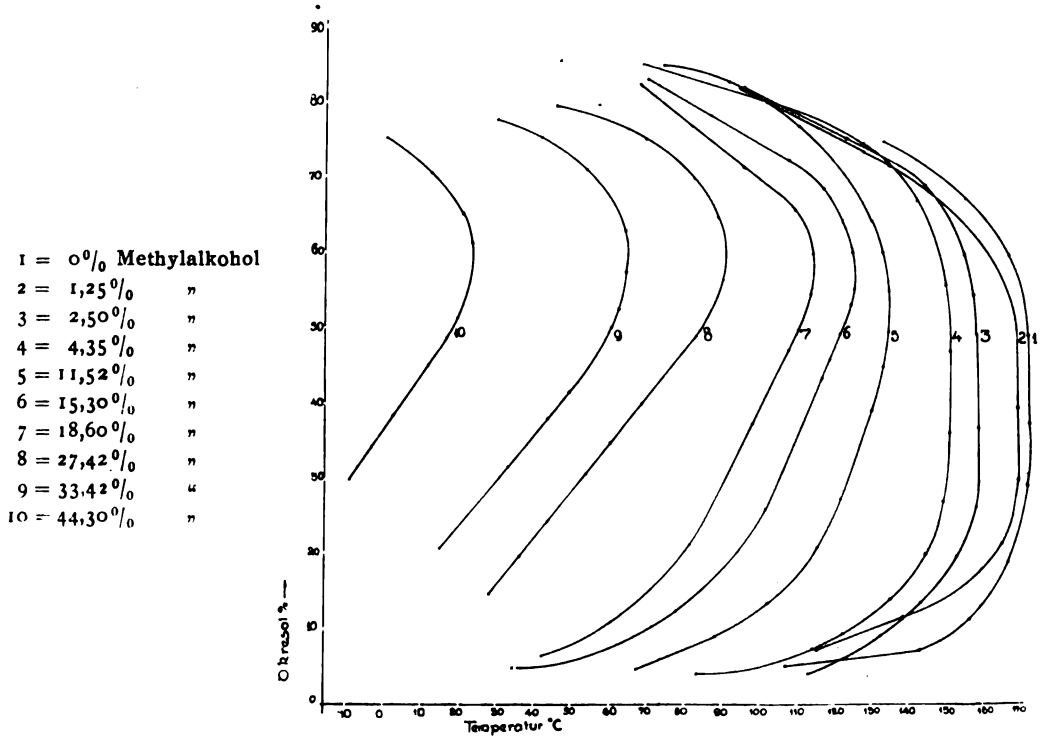


Fig. 1.

nennt man die kritische Lösungstemperatur des Systems. Bei näherer Untersuchung der Kurven sieht man, daß die Kurve Nr. 9 die Kurve Nr. 8 umfängt. Es ist daraus ersichtlich, daß, wenn wir an Stelle von 44,3% Methylalkohl-Wasser-Lösung solche von 33,4 anwenden, die Fläche, bei der zwei Phasen auftreten können, wächst. Mit anderen Worten, daß bei geringerer Konzentration des Methylalkohols sich die Löslichkeit des o-Kresols in Methylalkohol-Wassergemisch verringert.

Mit Verringerung der Methylalkohol-Konzentration steigen die kritischen Lösungstemperaturen. Während bei 44,3% Methylalkohol die kritische Lösungstemperatur bezogen auf o-Kresol 20,5° C beträgt, ist sie bei 33,4%igen Methylalkohol schon 63,4° C, bei 2,5%igen bereits 169,7° C.

Bei Temperaturen, die höher als diese sind, bleibt (bei entsprechender Methylalkohol-Konzentration) jede beliebige Menge o-Kresol enthaltende Mischung homogen.

Die Kurven sind übrigens im großen und ganzen der Parabel ähnlich.

Aus den zur Verfügung stehenden Daten, beziehungsweise aus den Kurven können wir nun findlichen Systeme in ein gleichschenkeliges Dreieck einzeichnet. Wenn wir die Schnittpunkte der in Fig. 1 gezeichneten Kurven mit Vertikalen bestimmen und die Zusammensetzung der den Schnittpunkten entsprechenden Systeme berechnen, erhalten wir die in der Zahlentafel Nr. 11 angeführten Daten. Auf Grund dieser Zahlentafel wurden in dem gleichschenkeligen Dreieck die Binodal-Kurven des Systems konstruiert. Auf den drei Seiten des Dreiecks liegen die drei Komponenten: o-Kresol, Wasser und Methylalkohol. Die Lage der Kurven wurde auf bereits bekannte Weise bestimmt (Fig. 2).

Zahlentafel Nr. 11.

Temperatur 45° C.

o-Kresol Gew.-%	5,5	6,75	25	40	73,5	78,5
Methylalk. "	14,46	17,35	20	20,07	8,86	5,89
Wasser "	80,04	76,90	55	39,93	17,64	15,61

Temperatur 55° C.

o-Kresol Gew.-%	6,5	9,75	31,3	46,7	68,5	77,5
Methylalk. "	14,3	16,8	18,84	17,96	10,54	6,17
Wasser "	79,2	73,45	49,86	35,34	20,96	16,33

Digitized by Google

Temperatur 70° C.

o-Kresol Gew. %	5,8	9,8	15,8	40,8	74,0	81,2	82,2	85,0
Methylalk. „	10,92	13,8	15,64	16,23	7,13	3,49	2,72	0,66
Wasser „	84,00	76,4	68,56	42,97	18,87	15,31	15,08	14,34

Temperatur 85° C.

o-Kresol Gew. %	4,00	8,9	15,00	25,00	51,00	66,2	77,2	78,0	82,5	83,5
Methylalk. „	4,22	10,5	13,00	13,94	13,49	9,27	5,34	3,36	0,77	0,14
Wasser „	91,78	80,6	72,00	61,06	35,51	24,53	17,46	18,64	16,73	16,36

Temperatur 95° C.

o-Kresol Gew. %	5,00	11,5	20,0	34,2	73,3	75,02	82,5	81,06
Methylalk. „	4,62	10,20	12,23	13,26	4,96	3,82	2,13	0,46
Wasser „	90,38	78,30	67,77	52,54	21,74	21,16	16,37	17,94

Temperatur 110° C.

o-Kresol Gew. %	5,0	7,0	17,8	34,2	64,2	70,8	76,4	79,0	50,20
Methylalk. „	0,0	4,07	9,47	10,07	6,16	4,47	2,74	0,92	9,26
Wasser „	95,0	88,93	72,73	55,73	29,64	24,73	20,86	20,08	40,54

Temperatur 120° C.

o-Kresol Gew.-%	5,5	8,9	28,2	48,0	65,0	71,0	76,8
Methylalk. „	0,0	3,95	8,27	7,96	5,35	3,34	1,02
Wasser „	94,5	87,15	63,53	44,04	29,65	25,66	22,18

Temperatur 130° C.

o-Kresol Gew.-%	6,1	9,0	12,6	42,6	68,0	75,5
Methylalk. „	0,0	2,27	3,82	6,6	3,69	0,0
Wasser „	93,9	88,73	83,58	50,80	28,31	24,5

Temperatur 140° C.

o-Kresol Gew.-%	7,3	13,0	17,0	68,0	69,0	72,0
Methylalk. „	0,0	1,09	3,63	1,04	0,39	0,0
Wasser „	92,7	85,91	79,37	30,96	30,61	28,0

Temperatur 150° C.

o-Kresol Gew.-%	9,35	15,3	18,70	63,0	65,0	68,5
Methylalk. „	0,0	1,06	2,07	0,92	0,49	0,0
Wasser „	90,65	83,64	79,23	36,08	34,51	31,5

Temperatur 160° C.

o-Kresol Gew.-%	19,5	24,5	54,0	58,5
Methylalk. „	0,0	0,94	0,53	0,0
Wasser „	80,5	74,56	45,47	41,5

Die Fig. 2 zeigt deutlich, wie die Kurven höherer Temperaturen durch jene niedrigerer Temperaturen umfangen werden. Da nun die Kurven Lösungstemperaturen bedeuten, sehen wir, in welcher Weise mit steigender Temperatur die Fläche abnimmt, wo noch zwei Phasen auftreten können. In dem inneren Teile der Kurven können noch zwei Phasen auftreten, außerhalb der Kurven kann nur eine Phase existieren, hier erfolgt daher vollständige Lösung.

Die Kurven werden mit steigender Temperatur immer kürzer, und schrumpfen am Ende zu einem Punkte zusammen. Dieser Punkt entspricht einer Temperatur von 169,7° C und das diesem Punkte entsprechende Gemisch hat die folgende Zusammensetzung: Methylalkohol 0%, o-Kresol 39,5%, Wasser 60,5%. Dieser Punkt entspricht einer kritischen Zusammensetzung, und der kritischen Lösungstemperatur von o-Kresol und Wasser. Oberhalb dieser Temperatur können Wasser und o-Kresol nicht zwei Phasen bilden, wohl aber unter derselben.

Zusammenfassung der Resultate:

Es wurden die gegenseitigen Löslichkeiten der o-Kresol, Methylalkohol und Wassergemische untersucht und die kritischen Lösungstemperaturen bestimmt. Es wurde festgelegt, daß bei diesen

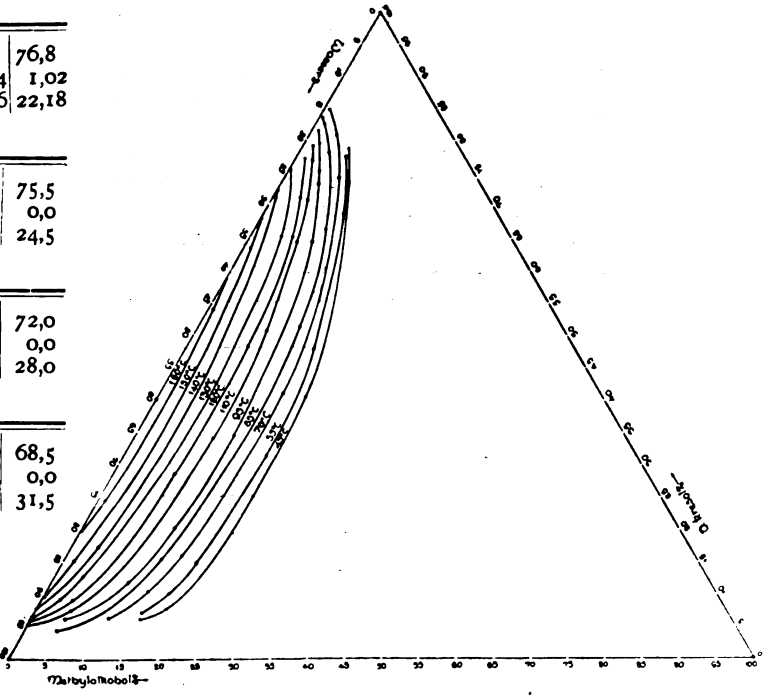


Fig. 2.

Gemischen nur obere, maximale, kritische Lösungstemperaturen existieren. Die kritische Lösungstemperatur des reinen o-Kresol- und Wasser-Gemisches wurde bei 169,7° C mit einer Zusammensetzung von 39,5 Gew.-% o-Kresol und 60,5 Gew.-% Wasser festgelegt.

Herrn Professor Ladislaus von Putnoky habe ich meinen aufrichtigsten Dank für das wohlwollende Interesse, mit dem er den Fortgang meiner Untersuchungen stets begleitet hat, auszusprechen.

Budapest, Anorganisch-Chemisches Institut der Königl. Techn. Hochschule, 1. September 1928.

(Eingegangen 13. Oktober 1928.)

Digitized by Google

DIE ELEKTROLYTISCHE OXYDATION DES METHYLALKOHOLS IN ALKALISCHER LÖSUNG.

Von *S. Tanaka.*

Von Erich Müller und F. Hochstetter wurde vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß bei der elektrolytischen Oxydation von Formaldehyd und Methylalkohol in alkalischer Lösung gasförmiger Wasserstoff gebildet wird. Diese war dann der Ausgangspunkt einer Reihe von Untersuchungen, in denen vor allen Dingen festgestellt wurde, daß diese beiden Stoffe sich auch insofern ähnlich verhielten, als sie in alkalischer Lösung durch fein verteiltes Rhodium unter Wasserstoffentwicklung katalytisch zersetzt werden. Beim Formaldehyd wurde die Theorie dieser Erscheinungen in jüngster Zeit durch die Verfolgung und Deutung der anodischen Stromspannungskurven weitgehend gefördert. Es zeigte sich, daß man bei der elektrolytischen Oxydation des Formaldehydes — ähnlich wie bei der der Ameisensäure — ein unedles und ein edles Potentialgebiet zu unterscheiden hat, die sprungartig ineinander übergehen. Nur in ersterem findet, unter katalytischer Mitwirkung des Elektrodenmetalls die Oxydation unter Wasserstoffentwicklung an gewissen Metallen in mehr oder weniger großem Umfang statt. Es erschien aussichtsreich durch entsprechende Versuche mit dem Methylalkohol dessen elektrochemisches Verhalten aufzuklären.

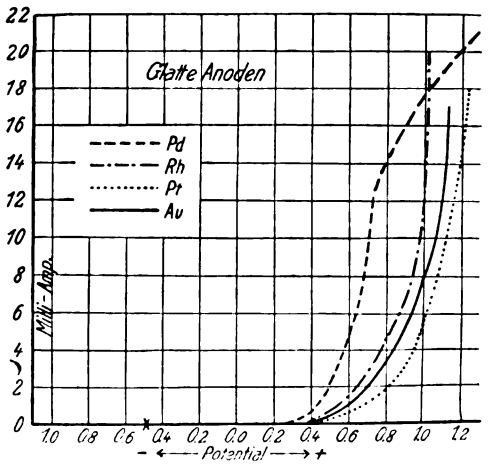


Fig. 1.

Deshalb wurden an einer Reihe von Metallen anodische Stromspannungskurven alkalischer Lösungen dieses Alkohols aufgenommen. Dabei wurde in der üblichen Weise so verfahren, daß der Elektrolyt in ein U-Rohr gefüllt wurde, in dessen einem Schenkel stets ein Platindraht als Kathode, in dessen anderem Schenkel ein Draht (5 cm Länge, 0,7 mm ∅) aus dem betreffenden zu untersuchenden Metall tauchte. Von einem Gefällsdraht wurden an diese sprungweise gesteigerte Spannungen angelegt und jedesmal das Anodenpotential gegen die Normal-Kalomel-Elektrode gemessen und gleichzeitig der den Elektrolyten passierende Strom abgelesen. Erstere (in Volt) dienen in den mitgeteilten Figuren als Ordinaten, letztere (in mA) als Abscissen. Die Temperatur betrug stets 18 bis 20° C.

Der Elektrolyt wurde durch Mischen gleicher Volumteile von 8 n NaOH und Methylalkohol hergestellt. In Fig. 1 finden sich die Ergebnisse an den 4 glatten Drähten aus Platin, Rhodium, Palladium und Gold zusammengestellt. Sie besitzen einen ähnlichen Verlauf. Das reversible Wasserstoff-Potential ist zu — 1,123 V berechnet worden und dient links als Ausgangspunkt der Zeichnung.

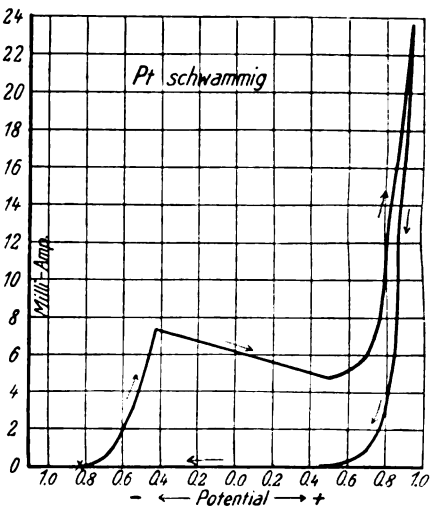


Fig. 2.

Die Fig. 2 bis 4 bringen die Resultate an denselben Drähten, nachdem sie mit einem schwammigen Belag überzogen worden waren mit Ausnahme des am Gold, weil es wenig von den anderen schwammigen Metallen abweicht. Sie unterscheiden sich von den an glatten Elektroden erhaltenen wesentlich, indem nur an ihnen die beim Formaldehyd beobachtete Erscheinung zu beobachten ist, daß zunächst im unedlen Potentialgebiet ein Stromanstieg beobachtet wird, der bei bestimmter Stromdichte sprungartig zurückgeht, um bei edlen Potentialen erneut aufzutreten. In keinem Falle wurde aber auf dem ersten ansteigenden Aste irgendwelche Gasentwicklung beobachtet.

Die Höhe des ersten Stromanstieges hängt von der Vollkommenheit des schwammigen Überzuges ab. Weil letzterer nicht gleichmäßig zu machen ist, ist sie bei den verschiedenen Metallen nicht vergleichbar. Die Höhe wächst auch mit steigender Temperatur; gleichzeitig steigt die Kurve steiler

[1] Ztschr. Elektrochem. 20, 367 (1925).

Digitized by Google

an. In Natronlauge der halben Konzentration (2 n) sind die Verhältnisse nicht wesentlich geändert. An Silberanoden tritt selbst wenn sie schwammig sind, der Stromanstieg im unedlen Gebiet nicht auf.

Es wurde zunächst untersucht, welcher Art die elektrochemischen Vorgänge in den beiden Potentialgebieten sind. Zu dem Ende wurde die Elektrolyse im größeren Umfange mit demselben Elektrolyten längere Zeit durchgeführt unter Trennung von Anode und Kathode durch ein Tondiaphragma.

Kathode war ein glattes Platinblech, Anode ein platiniertes (14 cm^2). Dabei wurde das Potential der letzteren einmal auf einem Wert gehalten, der auf dem ersten Kurvenast lag, ein andermal auf einem auf dem zweiten Ast gelegenen. Die Konstanthaltung auf einem gewünschten Potential wurde dadurch erreicht, daß die polarisierende Spannung einem Gefällsdraht entnommen wurde.

Durch Regulierung derselben und dauernde Messung der Spannungsdifferenz Anode-Kalomel-Normal-Elektrode ließ sich dieses leicht erreichen. Nach hinreichendem Stromfluß wurde ein aliquoter Teil des Anolyten auf Formaldehyd und auf Ameisensäure untersucht.

Als sehr empfindliche Reaktion auf Formaldehyd benutzte ich die mit alkalischer Kupferoxydlösung, die durch die Gegenwart von Ameisensäure und Alkohol nicht gestört wird und die die Gegenwart von Formaldehyd noch in 0,002 molarer Lösung anzeigt. Man schüttelt Kupferhydroxyd mit 12 n-NaOH-Lösung und läßt den Überschuß des letzteren von der tiefblauen Lösung absitzen. Versetzt man mit letzterer die zu untersuchende Lösung, so zeigt ein gelber Niederschlag von Kupferoxydul oder ein roter von metallischem Kupfer die Anwesenheit von Formaldehyd an.

Es soll gleich bemerkt werden, daß sich bei diesen Versuchen eine Bildung von Formaldehyd nicht mit Sicherheit nachweisen ließ. Dieser Umstand erleichterte die Bestimmung der Ameisensäure. Zwecks dieser wurde eine Probe der elektrolysierten Lösung zur Vertreibung des Methylalkohols zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Bicarbonat sodaalkalisch gemacht und mit Permanganat titriert. Übersicht 1 gibt die erhaltenen Resultate.

Nach

$$H_3COH + OH' + 4\,F = HCOOH + 3\,H^{\cdot} \quad (1)$$

bildet 1 Ah 0,429 g Ameisensäure.

In Anbetracht der möglichen Analysenfehler läßt sich hieraus schließen, daß im unedlen Potentialgebiet der elektrochemische Vorgang durch die Gl. (1) wiedergegeben wird. Im positiven Gebiet findet nebenher noch Sauerstoffentwicklung statt.

Übersicht 1.

Anodenpotential zwischen V	Mittlere Stromstärke mA	Ah	HCOOH g	HCOOH pro Ah g	Stromausb. an HCOOH %
−0,585/−0,412	460	0,74	0,310	0,419	97,7
−0,626/−0,474	400	1,77	0,753	0,425	99,1
+0,06 /+0,92	790	2,17	0,662	0,304	70,8

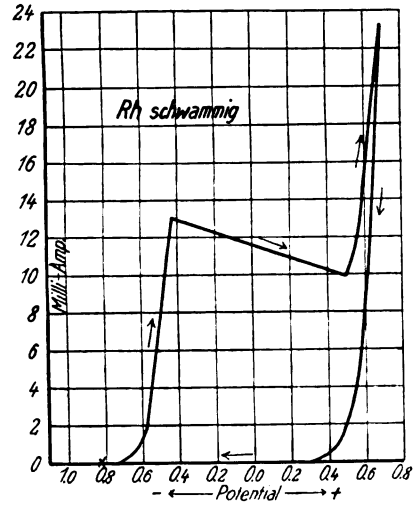


Fig. 3.

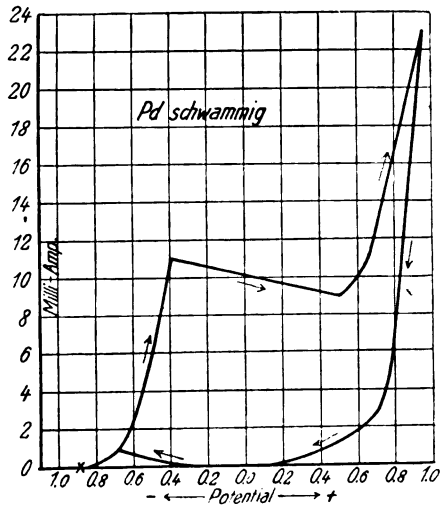
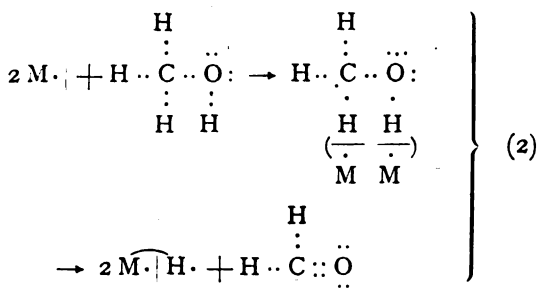


Fig. 4.

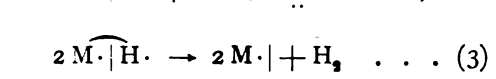
Zur Deutung der Erscheinungen ist es nötig, zunächst auf die katalytische Zersetzung des Methylalkohols durch fein verteiltes Rhodium einzugehen. Dieselbe erfolgt unter Wasserstoffentwicklung[1]) nur in stark alkalischer Lösung in der Wärme. Bildet sich dabei Formaldehyd, dann könnte dieselbe rein formal nach der Auffassung von E. Müller auch in neutraler Lösung eintreten:

[1]) Ztschr. Elektrochem. 27, 563 (1921).

Digitized by Google

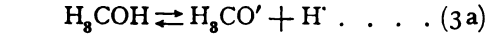


(2)



(3)

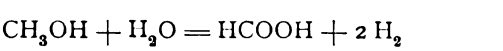
Warum sie aber nur in alkalischer Lösung erfolgt, wäre dann nicht zu verstehen, denn die infolge der Verschiebung des Gleichgewichtes



(3a)

nach rechts entstehenden Alkoholanionen erscheinen weder geeigneter zur Zersetzung, noch treten sie in alkalischer Lösung in größerer Konzentration auf als der undissoziierte Alkohol.

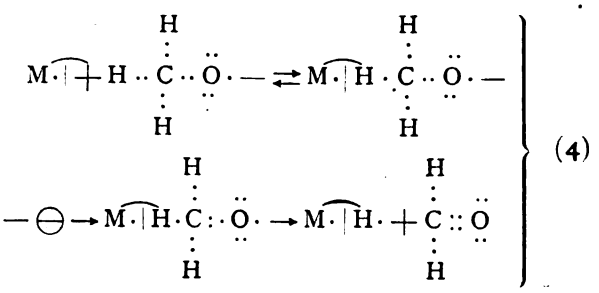
Wahrscheinlicher ist, daß bei der katalytischen Zersetzung neben Wasserstoff nicht Aldehyd, sondern Ameisensäure entsteht nach:



und daß diese Reaktion deshalb nur in alkalischer Lösung erfolgt, weil hier die Neutralisation der Säure sie erst zu einer von selbst verlaufenden macht. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Immerhin folgt aus dem äußerst geringen Umfang der Katalyse, daß die Abspaltung des Wasserstoffs schwierig ist und daher auch die reduzierende Wirkung des Methylalkohols. Daraus erklärt es sich auch, daß das Potential der Metalle in der alkalischen Lösung des Alkohols, das Ruhepotential[1]), weiter vom reversiblen Wasserstoffpotential entfernt ist, als das beim Formaldehyd der Fall ist, aus dem das Rhodium in alkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff entwickelt. Es erklärt sich auch, warum bei der rückläufigen Verfolgung der Stromspannungskurven nach Überschreitung des Sprunges in das edle Potentialgebiet bei keinem Metall ein wesentlicher Stromdurchgang im unedlen Teil — wie beim Aufstieg beobachtet wird.

Denn auch hier ist der Sprung beim Aufstieg dem Überziehen der Anode mit Oxyd zu verdanken, und dieses Oxyd wird beim Abstieg durch den Alkohol nicht schnell genug reduziert. (Auf- und Abstieg sind durch Pfeile kenntlich gemacht.)

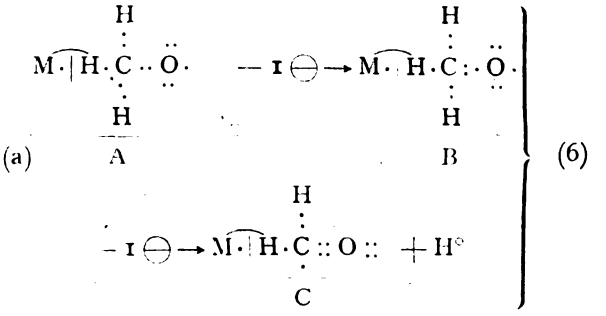
Die Erscheinung, daß die Oxydation des Methylalkohols in der gleichen Weise — wenn man von der geringen Sauerstoffentwicklung bei hohem Potentialen absieht — und im gleichen Umfang bei unedlen und bei edlen Potentialen erfolgen kann, muß auch hier auf die katalytische Mitwirkung des Anodenmetalls bei den ersteren zurückgeführt werden. In Analogie zum Formaldehyd kann man annehmen, daß die Alkoholanionen, die in der stark alkalischen Lösung nach (3a) entstehen, zunächst adsorbiert und dann entladen werden. Fürs erste wäre folgendes zu erwarten:



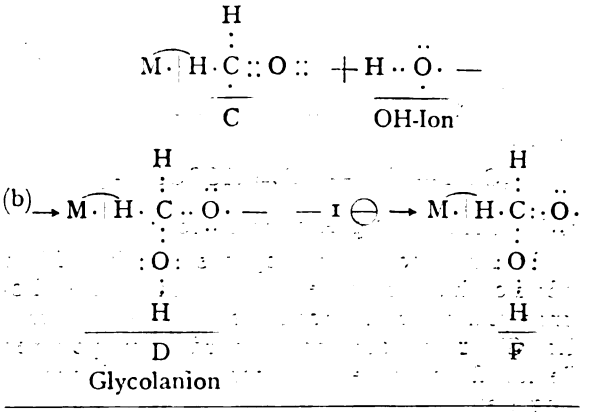
(4)

(5)

also die Bildung von Formaldehyd und Wasserstoffion. Formaldehyd wird aber nicht beobachtet. Man könnte geneigt sein, als Grund dafür anzuführen, daß derselbe weiter zu Ameisensäure oxydiert wird. Dann müßte er sich aber zumindest bis zu einer gewissen nachweisbaren Konzentration anreichern, bei der ebensoviel entsteht, wie weiter oxydiert wird. Sein Nichtauftreten im Elektrolyten weist vielmehr darauf hin, daß seine Weiteroxydation erfolgt, noch ehe er die Anode verläßt. Dem würde folgende Gleichung gerecht werden, in der auch der Einfluß der OH-Ionen zum Ausdruck kommt:

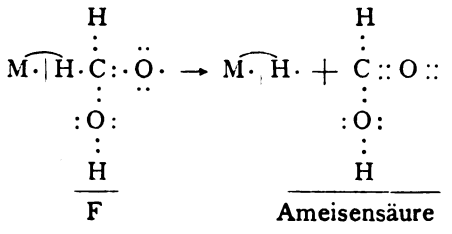


(6)

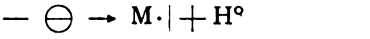


[1]) Das Ruhepotential ist auf den Figuren durch ein Kreuzchen angedeutet. Es liegt an den glatten Metallen wesentlich edler als an den schwammigen.

Digitized by Google

(c) 

F Ameisensäure

(d) 

Es handelt sich dann um die Oxydation des Methylalkohols direkt zu Ameisensäure und Wasserstoffion nach

$$H_3CO' + OH' - 4\,F = HCOOH + 2\,H^{\cdot}$$

bzw.

$$H_3CO' + 3\,OH' - 4\,F = HCOOH + 2\,H_2O\,. \qquad (7)$$

Der Teil dieser Reaktion von D ab entspricht derjenigen, die für die Oxydation des Formaldehyds angenommen wurde. Wie dort, so wird auch hier der Zerfall von F nach (6, c) in Ameisensäure und adsorbierten Wasserstoff (d) nicht momentan erfolgen und daher zu einer gewissen Konzentration von adsorbiertem F führen, das sich nach Stromunterbrechung weiter zersetzt. Daher muß nach Stromunterbrechung das Anodenpotential zufolge des dabei gebildeten adsorbierten Wasserstoffs auf ein unedles d. h. auf ein Reduktionspotential absinken.

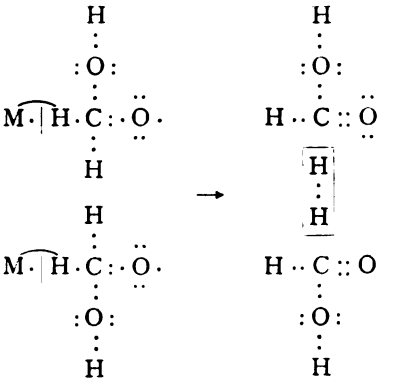
Dies trifft in der Tat zu. Es zeigt sich sogar, daß das Potential nach Stromunterbrechung um so unedler ist, zu je edleren Potentialen die Anode polarisiert worden war. Die in Übersicht 2 mitgeteilten Resultate wurden mit einem palladinierten Palladiumdraht erhalten.

Übersicht 2.
Anode.

Polarisiert 5 Min. auf V	1 Min. nach Stromunterbrechung V
— 0,916	— 0,940
0,862	0,924
0,802	0,906
0,726	0,896
0,700	0,896
0,662	0,906
0,606	0,936
0,564	0,956
0,536	0,974
0,442	0,986

In der ersten Vertikalreihe ist das Anodenpotential verzeichnet, bis zu dem derselbe 5 Minuten polarisiert wurde. In der zweiten Vertikalreihe findet sich das Potential, auf welches die Elektrode 1 Minute nach Stromunterbrechung absinkt.

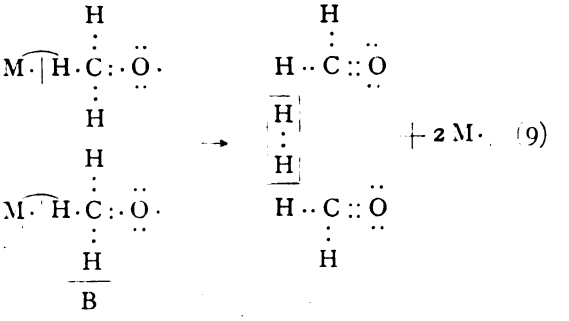
Ist auch, wie erwähnt, nach der obigen Auffassung, von D ab der Vorgang wie der beim Formaldehyd, so besteht doch ein Unterschied. Bei der Oxydation des letzteren beginnt derselbe bei D und die Anode wird ausschließlich mit F besetzt sein, das außer zu Ameisensäure und Wasserstoffion noch unter Wasserstoffentwicklung nach



(8)

zerfallen kann und auch an einigen Anoden, besonders an Gold und Silber zerfällt. Bei der Oxydation des Methylalkohols dagegen muß von A ausgegangen werden. Außer mit Glykolanionen D und aus ihnen entstehenden F wird deshalb die Anode noch mit Molekülen der Form B und C besetzt sein und diese werden die Moleküle F an dem Zusammenstoß hindern, der gemäß (8) stattfinden muß, wenn molekularer Wasserstoff entstehen soll. Erst wenn bei sehr hoher Stromdichte die Weiteroxydation von A und C mit hinreichender Geschwindigkeit vor sich geht, wird dieser Fall gegeben sein. Die — allerdings sehr geringe — Wasserstoffentwicklung, die E. Müller und Hochstetter u. a. bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols beobachtet haben, findet offenbar erst oberhalb des Sprunges im edlen Potentialgebiet statt, wo die Stromdichte beliebig gesteigert werden kann. Über den Mechanismus der Vorgänge in diesem Gebiete, wo das Anodenmetall sich nicht mehr katalytisch beteiligt, können aber zur Zeit keine ins Einzelne gehenden Vorstellungen entwickelt werden.

Eine an sich formal mögliche Abspaltung von Wasserstoff von B aus nach



(9)

B

findet jedenfalls aus demselben Grunde nicht statt, aus dem (aus dem Nichtauftreten des Formaldehydes unter den Reaktionsprodukten zu

Digitized by Google

schließen) der Vorgang (4) ausbleibt, weil nämlich B zu schnell zu C oxydiert wird, so daß es sich nicht genügend anreichern kann. Deshalb kann auch nicht der Zusammenstoß von B mit F etwa Wasserstoff, Formaldehyd und Ameisensäure geben und ein Molekül der Form C kann überhaupt kein Wasserstoffatom abgeben, ohne unerlaubt zu werden. Dazu muß es erst warten, bis es ein OH-Ion aufgenommen und ein Elektron abgegeben hat (6, b).

Die Vorstellung von der adsorptiven Mitwirkung des Elektrodenmetalls und die Anwendung der Elektronenformeln bei elektrolytischen Prozessen, vermag also auch beim Methylalkohol die Erscheinungen in großen Zügen zu deuten und damit erneut ihre Fruchtbarkeit darzutun. Es gibt keine andere Theorie, die in gleicher Weise die verwickelten Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation der Ameisensäure, des Formaldehydes und des Methylalkohols, das Übereinstimmende und das Unterschiedliche in gleichbefriedigender Weise darzustellen vermöchte.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der sächsischen technischen Hochschule, Dresden, Oktober 1928.

(Eingegangen 15. Oktober 1928.)

DER REAKTIONSMECHANISMUS BEIM SCHWEFELSÄUREKONTAKTPROZESS UND DIE WIRKUNGSWEISE DER AKTIVATOREN.

Von *Bernhard Neumann.*

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

Bei der Katalyse im heterogenen System, besonders bei der Katalyse von Gasen durch feste Kontaktmassen hat man die mannigfaltigen Erscheinungen entweder durch Adsorptionsvorgänge oder durch Annahme labiler Zwischenverbindungen als Reaktionsvermittler zu erklären versucht. Beide Hypothesen, die Adsorptionshypothese und die Zwischenreaktionshypothese schließen einander schließlich auch nicht aus. Man kann sich vorstellen, daß beide letzten Endes nur verschiedene Formen der Betrachtungsweise sind, indem man in dem einen Falle mehr die physikalische Adsorption, also gewissermaßen bloße Verdichtungserscheinungen der adsorbierten Gase im Auge hat oder indem man die Adsorption mehr als eine chemische betrachtet, also als Wechselwirkung zwischen den Valenzkräften des Adsorbens und der adsorbierten Stoffe. Für jemand, der sich praktisch eingehender mit katalytischen Vorgängen beschäftigt, steht es aber außer Zweifel, daß obige beide Theorien in bestimmten Fällen nicht nach Belieben wahlweise zur Erklärung herangezogen werden können, sondern daß vielfach tatsächlich chemische Zwischenprodukte auftreten und faßbar sind, daß aber außerdem fast immer auch noch gleichzeitig physikalische Adsorptionsvorgänge nebenher laufen. Eine Unterscheidung der Vorgänge in solche, die sich auf Zwischenreaktionen und solche, die sich auf Adsorptionen zurückführen lassen, ist, wenn man eine wirkliche Aufklärung herbeiführen will, sogar notwendig, und es ist noch zu früh, zu behaupten: „Jene Unterscheidung ist heute nicht mehr berechtigt" (Frankenburger[1]). Man kann natürlich niemand hindern, „die Zwischengebilde ganz allgemein als durch Affinitätsbeziehungen zwischen Katalysator und Substrat geschaffene Systeme zu definieren" und sich „die Bildung stöchiometrisch formulierbarer Verbindungen im engeren Sinne durch das Auftreten einer durch Nebenvalenzen, Restaffinitäten, spez. Adsorptionskräfte usw. verursachten Verzerrung der am Katalysator angelagerten Moleküle als Charakteristikum der Zwischenglieder des Reaktionsverlaufs ersetzt" zu denken (Frankenburger), aber arbeiten, d. h. bestimmte Schlüsse im voraus ziehen, kann man mit solchen Vorstellungen, wie es „die verzerrten Moleküle" sind, nicht. Für die praktische Katalyse kommt als Arbeitshypothese nur die chemische Zwischenreaktionshypothese in Betracht. Auch Mittasch[1]) hat das in seinem Vortrage ganz klar ausgesprochen: „Dennoch steht meines Erachtens fest, daß auch hier die Zwischenreaktions-Hypothese die leistungsfähigste und zutreffendste Erklärungsmöglichkeit ist, sofern man sie nur weit genug faßt, d. h. wenn man berücksichtigt, daß zu den chemischen Teilvorgängen mit ihren Geschwindigkeiten in weiterem Umfange auch physikalische Teilvorgänge mit besonderen Geschwindigkeiten hinzukommen."

Nachstehend sollen nun im Anschluß an unsre früheren Versuche über „Die Wirksamkeit verschiedener Kontaktsubstanzen beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß"[2]) einige Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bei der Eisenoxyd- und der Vanadinsäure-Katalyse entwickelt werden.

Betrachten wir kurz zuerst die wichtigste Kontaktsubstanz für die Schwefelsäure-Katalyse, das Platin, so hat schon L. Wöhler[3]) nachgewiesen, daß bei Platin und Palladium die Oxyde nur Pseudokatalysatoren sind, da erst nach der Reduktion der Oxyde durch schweflige Säure zu Metall die außerordentliche katalysierende Wirkung bemerkbar wird. Nach den Arbeiten von Bodenstein und Fink[4]) nimmt man jetzt allge-

[1]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 526 (1928).

[1]) Ber. **59**, 13 (1926).
[2]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 696 u. 734 (1928).
[3]) Ber. **39**, 3538 (1906).
[4]) Ztschr. physikal. Chem. **60**, 1 (1907).

Digitized by Google

mein an, daß es sich bei dem Platin ausschließlich um eine Adsorptionskatalyse bzw. Diffusionskatalyse handelt. Man stellt sich vor, daß die Endstoffe der homogenen Gasreaktion am Katalysator eine adsorbierte Schicht bilden, durch die die Ausgangsstoffe hindurchdiffundieren müssen, um an den Katalysator zu gelangen. Die Umsetzung am Katalysator geht sehr rasch vor sich, die Diffusion jedoch viel langsamer, letztere aber ist es, die die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Der Neubildung entsprechend diffundieren dann die Endstoffe vom Katalysator weg.

Ich bin der Ansicht, daß sämtliche Edelmetalle in der gleichen Weise als Kontaktstoffe bei der Schwefelsäure-Katalyse wirken, d. h., daß bei ihnen ausschließlich Adsorptionskatalyse in Frage kommt. Das bedingt jedoch keineswegs, daß die Wirksamkeit eine ähnlich vorzügliche sein müßte, wie beim Platin. L. Wöhler, Foß und Plüddemann[1]) fanden folgende Maximalumsetzungen: Für Iridium bei 550° 67,1% (= 84% der Theorie), für Palladium bei 650° 40,0% (= 71,5% der Theorie); Plüddemann[2]) ermittelte für Gold bei 640° nur 24,0% Umsetzung (= 32,9% der Theorie), wir (Neumann, Panzner und Goebel)[3]) für Silber bei 650° als Optimum 26,9% (= 37,0 der Theorie).

Auffällig ist nun, daß gerade das so wenig wirksame Silber bei der Vanadinsäure-Katalyse so stark aktivierend wirkt. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird später noch gegeben werden.

Bei den oxydischen Katalysatoren liegen die Verhältnisse wesentlich anders als bei den Metallen, hier findet in der Hauptsache Zwischenreaktions-Katalyse statt, deren Zwischenprodukte fast immer faßbar sind. In diesen Fällen kann man sich auch formelmäßig ein Bild von dem chemischen Verlaufe der Umsetzung machen, was nachstehend für die beiden Kontaktsubstanzen Eisenoxyd und Vanadinsäure näher erläutert werden soll.

Die Eisenoxyd-Katalyse.

Wie schon in unsrer Mitteilung über die Wirksamkeit eisenoxydhaltiger Kontaktsubstanzen[4]) erwähnt war, liegen über den Kontaktprozeß mit Eisenoxyd schon ältere Versuche vor, die das Wesen der Eisenoxydkatalyse aufzuklären versuchten. Namentlich Keppeler[5]) hat sich in dieser Richtung bemüht. Er hat durch D'Ans[6]) Messungen der SO_3- und SO_2-Tensionen am Ferro- und Ferrisulfat ausführen lassen, und er erläutert später an der Hand weiterer Tensionsmessungen am Ferrisulfat seine Ansichten über das Zustandekommen der Umsetzung. Während er sich zuerst auch als Anhänger der Zwischenreaktionstheorie bekannt hatte, kommt er an der genannten Stelle zu andrer Ansicht.

Man nahm damals schon allgemein an, daß die Anhydridbildung über dem Eisenoxyd auf einer abwechselnden Reduktion und Oxydation des Eisenoxyds beruhe.

$$3\,Fe_2O_3 + SO_2 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3,$$
$$4\,Fe_3O_4 + O_2 = 6\,Fe_2O_3.$$

Auch die Ansicht, daß der Weg der Katalyse über die Sulfatbildung geht, war bereits ausgesprochen.

$$6\,SO_2 + 3\,O_2 + 2\,Fe_2O_3 = 2\,Fe_2(SO_4)_3,$$

wobei sich dann an die Bildung auch gleich eine Zersetzung des Ferrisulfates und die Rückbildung von Fe_2O_3 anschließen müßte.

Keppeler glaubt aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu müssen, daß die Eisenoxydkatalyse doch nur durch Adsorptionsvorgänge zustande komme, d. h. infolge einer Verdichtung der schwefligen Säure an der Oberfläche des Kontaktes.

L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler[1]) haben ebenfalls, aber nach einer exakteren Methode, Tensionsmessungen an Sulfaten, darunter auch an Ferrisulfat ausgeführt, und sie kritisieren im Anschluß an diese Versuche sowohl die Befunde der Messungen von Keppeler und D'Ans, wie auch die Keppelersche Ansicht, daß die Kontaktwirkung ausschließlich eine Adsorptionserscheinung sei. Sie lehnen Keppelers Annahme ab, daß sich SO_3 bis zum Gleichgewicht im und am Fe_2O_3 bilden kann, ohne sich mit Fe_2O_3 chemisch umzusetzen; auch erläutern sie, daß die Annahme nicht richtig sein kann, daß sich Ferrisulfat wechselsweise bilden und zersetzen kann, denn ohne gleichzeitigen Valenzwechsel kann sich bei konstantem SO_3-Druck entweder nur Sulfat bilden oder nur zersetzen, es kann aber keine wechselweise Bildung und Zersetzung stattfinden. Die genannten Forscher sind der Ansicht, daß mit großer Wahrscheinlichkeit beide Hypothesen gleiche Berechtigung besitzen.

Den Chemismus der Eisenoxyd-Katalyse kann man meiner Ansicht nach mit den tatsächlichen Beobachtungen nur dann in Übereinstimmung bringen, wenn man einen ständigen Valenzwechsel annimmt. Hiernach wechselt also dauernd die Reduktion des Eisenoxyds und die Oxydation des Reduktionsproduktes miteinander ab.

Daß eine Reduktion des Eisenoxydes durch schweflige Säure, deren Betrag ja nur sehr gering zu sein braucht, möglich ist, ist durch Keppelers Versuche erwiesen; daß sie wirklich stattfindet, konnten wir, wie später noch angegeben wird,

[1]) Ber. **39**, 3538 (1906).
[2]) Dissertation Karlsruhe, S. 25 (1907).
[3]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 702 (1928).
[4]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 734 (1928).
[5]) Ztschr. angew. Chem. **21**, 577 (1908).
[6]) Dissertation Darmstadt (1905).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **62**, 641 (1908).

Digitized by Google

durch den Nachweis von Ferrosulfat in der Kontaktmasse zeigen. Diese Reduktion geht schon bei Temperaturen von etwas weniger als 600° vor sich.

Den Reaktionsverlauf muß man sich also wie folgt denken:

$$3\,Fe_2O_3 + SO_2 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3, \quad . \quad (1)$$

$$4\,Fe_3O_4 + O_2 = Fe_2O_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Daß sich Fe_3O_4 sofort wieder mit O_2 zu Fe_2O_3 oxydieren kann, ist bekannt.

Unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Eisenoxyd-Katalyse bilden sich die entsprechenden Sulfate:

$$6\,SO_2 + 3\,O_2 + Fe_2O_3 = 2\,Fe_2(SO_4)_3, \quad . \quad (3)$$

$$2\,SO_2 + O_2 + Fe_3O_4 = FeSO_4 + Fe_2O_3 + SO_3, \quad . \quad (4)$$

Sowohl das Ferri-, wie das Ferrosulfat zersetzen sich dann wie folgt:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3, \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Bei höheren Temperaturen geht der Weg vermutlich immer über das Ferrisulfat als Zwischenstufe.

$$6\,FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_2, \quad . \quad (7)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,SO_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Nach meiner Ansicht spielt das Ferrosulfat bei dieser Katalyse die ausschlaggebende Rolle. Das soll gleich noch näher erläutert werden.

D'Ans[1]) gibt als Endergebnis seiner Untersuchung über die Zersetzung des Ferrosulfates an: „Die SO_3-Tensionen des Ferrosulfates sind gleich denen des Ferrisulfates." Diese Angabe kann nur bedingt richtig sein. Ferrosulfat geht, wie bekannt, beim Erhitzen rasch in Ferrisulfat über. Erst nach dieser Umwandlung (etwa bei 605—610°) können die SO_3-Tensionen dieselben sein, nämlich die des Ferrisulfates. Was unterhalb der genannten Umwandlungstemperatur vor sich geht, müßte sich eigentlich aus den entsprechenden Tensionskurven ersehen lassen; aber nur D'Ans hat die Tensionen von Ferrosulfat und Ferrisulfat gemessen, und gerade nach der von ihm angewandten Methode sind die gefundenen Werte der SO_3-Partialdrucke recht unsicher, so daß man nicht ersehen kann, ob bei den kleinen Drucken vielleicht eine Abweichung bei der Zersetzung des Ferrosulfats gegenüber der des Ferrisulfates vorhanden ist. Außerdem stimmen auch seine am Ferrisulfat gemessenen Werte nicht mit denen von Keppeler, noch mit denen von Wöhler-Plüddemann-Wöhler überein. Die SO_3-Tensionen müssen unterhalb der Temperatur der Umwandlung des Ferrosulfates in Ferrisulfat größer sein als die des Ferrisulfates, d. h. die Zersetzung des Ferrosulfats muß leichter bzw. schon bei niedrigen Temperaturen vor sich gehen als die des Ferrisulfates, denn die Tension des labilen Systems ist immer größer als die des stabilen, in das sich das labile umwandelt.

Nachstehend sind die bisher bekannten SO_3-Tensionsmessungen von D'Ans am Ferro- und Ferrisulfat, von Keppeler und von Plüddemann am Ferrisulfat nebeneinander gestellt.

D'Ans			Keppeler		Plüddemann	
	$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$		$Fe_2(SO_4)_3$	
°C	mm	mm	°C	mm	°C	mm
550	1,8	1,8	550	1,0	553	23
580	4,9	4,9	575	2,3	580	36
600	9,2	9,2	600	4,9	596	50
620	16,8	16,8	625	10,0	612	68
635		26,5	650	19,7	623	87
640	30,7		675	37,4	630	103
650		40,5	700	68,5	650	149
660	52,1		725	122,1	674	252
680	88,4				707	715
700	147,4					

Zeichnet man diese Werte graphisch auf, so fallen nach D'Ans die Tensionen von Ferro- und Ferrisulfat genau zusammen; die Tensionsmessungen Keppelers sind noch niedriger, die von Plüddemann liegen wesentlich höher als die Zahlen der beiden genannten Autoren. Der Anfang der Ferrosulfatkurve hätte etwas über dem der Ferrisulfatkurve liegen müssen. Da die Kurven der verschiedenen Forscher so wesentlich voneinander abweichen, so liefern sie leider keinen Anhalt zur Entscheidung der eben angeregten Frage.

Hier kommen uns aber ein paar andre Beobachtungen zu Hilfe. D'Ans hat bei der Untersuchung des Ferrosulfat-Gleichgewichts auch das Verhältnis der Tensionen von $SO_2 : SO_3$ ins Auge gefaßt, und er fand für $K = \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}}$ folgende Werte:

550°	16,94	625°	12,56
580	15,72	630	13,29
590	14,68	635	13,51
600	13,64	640	13,03
610	12,80	650	11,98
620	12,33		

Trägt man diese Werte oder deren Logarithmen graphisch auf (D'Ans, Tafel VII), so beginnt bei 620° eine Abweichung von der Geraden, d. h. K wird wieder größer, die SO_2-Tension nimmt plötzlich zu. Dieser „Unstetigkeit der Kurve im Temperaturintervall von 620—635°" widmet D'Ans eine besondere Besprechung und kommt dabei zu dem Schluß, daß bei 620° Eisenoxyd einen Umwandlungspunkt besitze, der diese Abweichung veranlasse. Diese Erklärung scheint mir unzutreffend zu sein. Wenn eine Vermehrung der SO_2-Tension plötzlich auftritt, so kann es sich nur um den beginnenden Zerfall von $FeSO_4$ in

$$Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

[1]) Dissertation Darmstadt 1905.

Digitized by Google

handeln, da weder

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + SO_3$$

noch sonst eine Reaktion plötzlich SO_2 liefert.

Da die D'Ansschen Zahlen einen Temperaturfehler von 30—40° aufweisen, so müßte der Zerfall des Ferrosulfates ungefähr bei 570—580° beginnen und, da das „Intervall der Unstetigkeit" nur von 620—640° (D'Ansscher Temperaturangabe) reicht, so müßte die Umwandlung des Ferrosulfats in Ferrisulfat bei 600—610° bereits vollzogen sein, von wo ab dann die normalen SO_3-Tensionen des Ferrisulfates erscheinen. Diese Temperatur fällt mit der von Wöhler und Plüddemann und von Küster ermittelten optimalen Temperatur von 605° fast genau zusammen.

Eine weitere Stütze für diese Annahme der leichteren SO_3-Abspaltung beim Ferrosulfat bieten die Messungen der thermischen Zersetzung von Ferro- und Ferrisulfat von Friedrich[1]). Aus den mitgeteilten Zersetzungskurven (deren Einzelzahlenwerte leider nicht angegeben sind) kann man folgendes entnehmen. Die Kurve der Zersetzung des Ferrisulfates zeigt von etwa 630° ab eine merkliche Richtungsänderung, die dann über 700° die starke Zerlegung des Sulfates auffällig zum Ausdruck bringt. Die Ferrosulfatkurve sieht ganz anders aus. Hier beginnt bei etwa 580° ein unverkennbarer Richtungswechsel, der nach mehreren Schwankungen über 700° dieselbe starke Zersetzung wie beim Ferrisulfat erkennen läßt. Friedrich sagt bei den Versuchen mit Ferrosulfat: „Die von uns erhaltenen Kurven zeigen mehrere Reaktionen, die wir nicht deuten können. Sicher aber ist, daß der endgültige Zerfall des Ferrosulfates mit demjenigen des Ferrisulfates übereinstimmt. Es ist dies eine Bestätigung der bekannten Tatsache, daß das erstere im Laufe der Erhitzung nach Möglichkeit in das letztere übergeht." Nach meiner Auffassung ist das „nicht zu deutende" Kurvenstück nichts andres als der Zerfall des Ferrosulfates, das bei ein wenig höherer Temperatur sich in Ferrisulfat umwandelt und dann die Zersetzungsverhältnisse des letzteren aufweist.

Hiermit stimmen auch die Angaben einiger amerikanischer Metallurgen über die Zersetzungstemperatur des Ferrosulfates. Bradford[2]) gibt dieselbe zu 590° an, Kern und Walter[3]) fanden den Beginn der Zersetzung des Ferrosulfates bei 580°, während die Zersetzung bei 598° schon rapid verlief.

Dieser bei etwa 20° unterhalb der Umwandlung in Ferrisulfat einsetzende Zerfall des Ferrosulfates scheint mir nicht nur die Erklärung zu sein für die praktisch beobachtete Erleichterung des katalytischen Prozesses durch absichtlichen Zusatz von Ferrosulfat zu den Abbränden, sondern die leichte Bildung und Zersetzung des Ferrosulfates ist offenbar der wichtigste Faktor der ganzen Eisenoxydkatalyse; sie ist die eigentliche „Zwischenreaktion" dieses Kontaktprozesses.

Bei der Eisenoxydkatalyse wird also zuerst nach Gleichung (1) Fe_2O_3 durch SO_2 zu Fe_3O_4 reduziert, dieses liefert nach Gleichung (4) mit $2\,SO_2 + O_2$ Ferrosulfat. Letzteres zerfällt nach Gleichung (6) sofort in $Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$, wovon die naszierende schweflige Säure sogleich durch den Luftsauerstoff zu SO_3 oxydiert wird. Überschreitet die Temperatur 605°, so wandelt sich das Ferrosulfat nach Gleichung (7) in Ferrisulfat um, das seinerseits wieder in Fe_2O_3 und $3\,SO_3$ zerfällt. Das auf die eine oder andre Art zurückgebildete Fe_2O_3 wird nun wieder von neuer SO_2 reduziert usf.

In Formeln gekleidet läuft demnach die Eisenoxydkatalyse (für $5\,SO_2 + 2^1/_2\,O_2$) wie folgt ab.

$$SO_2 + 3\,Fe_2O_3 = 2\,Fe_3O_4 + SO_3,$$
$$2\,Fe_3O_4 + 4\,SO_2 + 2\,O_2 = 2\,FeSO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 2\,SO_3,$$
$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2,$$
$$SO_2 + {}^1/_2\,O_2 = SO_3.$$

Das Ergebnis ist ganz das gleiche, wenn bei höherer Temperatur die Zersetzung des Ferrosulfates noch den Umweg über das Ferrisulfat nimmt.

$$2\,FeSO_4 = {}^1/_3\,Fe_2(SO_4)_3 + {}^2/_3\,Fe_2O_3 + SO_2,$$
$$SO_2 + {}^1/_2\,O_2 = SO_3,$$
$${}^1/_3\,Fe_2(SO_4)_3 = {}^1/_3\,Fe_2O_3 + SO_3.$$

Daß tatsächlich die Reaktion über das Ferrosulfat geht, haben wir bei unsern früher schon besprochenen Versuchen mit reinem Eisenoxyd[1]) als Katalysator direkt nachweisen können, indem bei der Untersuchung der gebrauchten Kontaktmasse Ferrosulfat in geringen Mengen aufgefunden werden konnte.

Selbstverständlich wird bei der Eisenoxydkatalyse neben dieser rein chemischen Zwischenproduktskatalyse auch SO_3 durch Adsorption am Kontakt gebildet.

Hierfür liefern unsre Versuche ebenfalls einen Beweis. Wir haben bei 500° zunächst während längerer Zeit nur SO_2 durch den Katalysator geleitet, darauf 30 Minuten lang Luft, wobei sich etwa 44 g SO_3 bildeten. Bei dieser Temperatur kann also von einer Ferrosulfatzerlegung noch keine Rede sein.

Die von D'Ans geäußerte Vermutung, daß „die katalytische Oxydation der schwefligen Säure durch Eisenoxyd auf eine Neigung der schwefligen Säure, zuerst Sulfite zu bilden, die momentan durch Oxydation mit Sauerstoff in Sulfate übergehen, zurückzuführen" sei (entsprechend der Umsetzung

[1]) Metallurgie 7, 323 (1910).
[2]) Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1903, S. 50.
[3]) The School of Mines Quarterly 1911, S. 364.

[1]) Ztschr. Elektrochem. 34, 734 (1928).

Digitized by Google

beim Hargreaves-Prozeß), dürfte sich wohl kaum bestätigen. Von der Vanadinsäure-Katalyse, deren Reaktionsmechanismus, wie sich gleich zeigen wird, nach ganz ähnlichem Schema über das Vanadylsulfat verläuft, ist jedenfalls experimentell erwiesen, daß sich keine Sulfite herstellen lassen.

Die Vanadinsäure-Katalyse.

Der Reaktionsmechanismus bei der Vanadinsäure-Katalyse ist fast der gleiche wie bei der Eisenoxyd-Katalyse.

Es war bei unseren Versuchen zur Bestimmung der Wirksamkeit vanadinsäurehaltiger Kontaktsubstanzen[1]) aufgefallen, daß die mit reiner Vanadinsäure getränkten Kontaktkörner nach längerem Gebrauche nicht mehr gleichmäßig rotbraun aussahen, sondern daß ein Teil eine deutliche mehr oder weniger graugrüne Farbe angenommen hatte. Noch mehr fiel auf, daß das Glas des Kontaktrohres an den Stellen, wo die Kontaktkörner das Glas berührt hatten, schön dunkelblau gefärbt war. Das sind sichere Zeichen, daß hier an der Kontaktsubstanz Reduktionsvorgänge stattgefunden haben. Man weiß, daß in schwefelsaurer Lösung schweflige Säure V_2O_5 zu V_2O_4 reduziert, wobei sie selbst zu SO_3 oxydiert wird.

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3.$$

Das Vanadintetroxyd oxydiert sich seinerseits, namentlich in Gegenwart von Schwefelsäure, leicht wieder zu V_2O_5.

Koppel und Behrend[2]) haben schon angegeben, daß die Reaktion

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$$

umkehrbar ist und daß sich in Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Vanadinpentoxyd, Tetroxyd, schwefliger Säure und Schwefelsäure herstellt. Auch Auger[3]) hat gefunden, daß Vanadium in schwefelsaurer Lösung sich stets in 4- und 5-wertiges Vanadium spaltet; das hat Eichner[4]) kürzlich nochmals bestätigt. Ebenso haben Sieverts und Müller[5]), die das Verhalten der Vanadinverbindungen in siedender Schwefelsäure studierten, festgestellt: „In siedender konzentrierter Schwefelsäure wird V^V unter O-Abspaltung teilweise zu V^{IV} reduziert. Unter denselben Umständen wird V^{IV} teilweise zu V^V oxydiert; hierbei wirkt die Schwefelsäure als Oxydationsmittel. Übersteigt die Vanadinkonzentration in siedender konzentrierter Schwefelsäure 0,12 g V/100 cm³ H_2SO_4, so scheidet sich, einerlei ob man von 4- oder 5-wertigem Vanadin ausgeht, ... $VOSO_4$ ab." Koppel und Behrend fanden nun auch noch, daß alle sauren Vanadylsulfate bis 260° in das neutrale Vanadylsulfat übergehen, das als Anhydrid grau gefärbt ist; und Eichner hat weiter gefunden, daß Vanadylsulfat beim Erhitzen bis auf 550° stets ein Gemisch von Sulfaten des 4- und 5-wertigen Vanadiums liefert. Da Tensionsmessungen und Messungen der Dissoziationstemperatur am Vanadylsulfat nicht ausgeführt sind, so haben wir einige vorläufig orientierende Versuche angestellt, die folgendes ergaben. Vanadylsulfat wurde hergestellt und durch Erhitzen auf 260—300° von sauren Sulfaten befreit; das neutrale Sulfat wurde nun weiter im Stickstoffstrom erhitzt und das Auftreten von SO_3 verfolgt. Kurz oberhalb 400° wurden die ersten Spuren von SO_3 bemerkbar, während schon bei 450° eine starke Zersetzung des Sulfates mit dicken Säurenebeln sich anzeigte. Das stimmt recht gut mit der von uns ermittelten Vanadinsäure-Umsetzungskurve. Der eigentliche Zwischenreaktionskörper bei der Vanadinsäure-Katalyse ist also zweifellos das Vanadylsulfat, das wie folgt zerfällt und sich zurückbildet.

$$2\,VOSO_4 = V_2O_5 + SO_3 + SO_2,$$
$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3,$$
$$2\,SO_2 + O_2 + V_2O_4 = 2\,VOSO_4.$$

Die Vorgänge am Vanadinsäure-Kontakt sind also fast die gleichen wie am Eisenoxyd-Kontakt.

Es ist uns gelungen in der gebrauchten Kontaktmasse tatsächlich Vanadylsulfat nachzuweisen. Ein noch besserer Beweis ist die Blaufärbung des Glases.

Selbstverständlich kann und wird am Vanadinsäure-Kontakt neben der chemischen Umsetzung auch SO_3 durch Adsorption gebildet werden.

Die Titanoxyd-Katalyse.

Ähnlich wie beim Eisenoxyd und der Vanadinsäure liegen vermutlich auch die Verhältnisse bei andern Kontaktsubstanzen, z. B. bei dem Titandioxyd. Wir haben dieses Dioxyd bei unsren Versuchen deshalb mit in Betracht gezogen, weil das Titansulfat nach Plüddemanns Tensionsmessungen viel leichter SO_3 abspaltet als alle andern Sulfate. Für das Titanylsulfat $TiOSO_4$ beträgt die SO_3-Tension bei 530° 28, bei 550° 85, bei 560° 238, bei 570° 448 mm; die Tensionen des basischen Sulfates $2\,TiO_2 \cdot SO_3$ sind kleiner, sie betragen erst bei 575° 67 mm und erreichen bei 600° nur 394 mm. Man hätte hiernach annehmen müssen, daß bei der Verwendung von TiO_2 als Kontaktsubstanz schon bei etwa 550° das Optimum der Umsetzung mit recht hohen Ausbeuten zu erzielen sein würde, das war aber, wie unsre Versuche zeigen, durchaus nicht der Fall.

Will man sich auch hier ein Bild von dem Reaktionsmechanismus machen, so wird man wieder zunächst nach der Möglichkeit eines Valenzwechsels suchen müssen. Plüddemann sagt aber: „Für die Beurteilung einer Sulfatbildung bei der Kontaktwirkung von Titandioxyd kommen nur Sulfate des

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 701 (1928).
[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **53**, 154 (1903).
[3]) Compt. rend. **173**, 306 (1921).
[4]) Compt. rend. **185**, 1201 (1927).
[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 313 (1928).

Digitized by Google

4wertigen Titans in Betracht, da weder Sesquioxyd, noch Sesquioxydsulfat auch bei längerem Glühen von TiO_2 im SO_2-Strom entstand", und: „Titandioxyd wird durch die Röstgase überhaupt nicht zu Sesquioxyd oder Sesquioxydsulfat reduziert". Diese Angabe ist jedoch, wie sich gleich zeigen wird, unzutreffend. Die Kontaktmasse wurde bei unsren Versuchen nach längerem Gebrauche untersucht. Die Hauptmenge des eingebrachten Titandioxyds war in Titanylsulfat $TiOSO_4$ übergegangen, was mit Wasserstoffperoxyd nachgewiesen wurde; daneben mußte aber auch Titanisulfat $Ti_2(SO_4)_3$ entstanden sein. Der Nachweis mit $CuSO_4$ fiel äußerst schwach aus, war aber unter dem Mikroskop deutlicher zu erkennen; dagegen fanden wir beim Auseinandernehmen der Apparatur einen untrüglichen Beweis für das Vorhandensein von 3 wertigem Titan, indem nämlich das Kontaktrohr an den Stellen, wo die Kontaktkörner am Glase angelegen hatten, durch Ti_2O_3 prachtvoll veilchenblau gefärbt war, während andere Stellen durch das Dioxyd Braunfärbung zeigten.

Man muß also wohl annehmen, daß zunächst folgender Vorgang vor sich geht.

$$2\ TiO_2 + SO_2 = Ti_2O_3 + SO_3$$
$$Ti_2O_3 + O = TiO_2$$
$$TiO_2 + SO_3 = TiOSO_4$$

Der eigentliche Vorgang bei der Katalyse ist dann folgender.

$$4\ TiOSO_4 + 2\ SO_2 = 2\ Ti_2(SO_4)_3$$
$$2\ Ti_2(SO_4)_3 + O_2 = 4\ TiOSO_4 + 2\ SO_3$$

Daß Titanisulfat stark reduzierende Eigenschaften hat, sich also leicht oxydiert, ist bekannt. Bei Temperaturen über 600°, wo nach den Tensionsmessungen das Titanylsulfat schon stark zerfällt, muß man wohl annehmen, daß die Umsetzungen nach den zuerst angeführten Gleichungen mehr in den Vordergrund treten, immerhin war aber auch noch in einer Kontaktsubstanz, die bei 725° benutzt worden war, Titanisulfat in genügenden Mengen vorhanden. Das Zwischenreaktionsprodukt bei der Titandioxyd-Katalyse ist also das Titanisulfat, $Ti_2(SO_4)_3$.

Auch bei der Verwendung von Wolframsäure muß als erwiesen angesehen werden, daß die Katalyse unter Valenzwechsel vor sich geht, denn, wie schon früher von uns angegeben, zeigt die Kontaktmasse nach dem Gebrauche eine deutlich grüne Färbung, bedingt durch die Beimengung kleiner Mengen des blauen Dioxyds zum hellgelben Wolframtrioxyd.

Die Wirkung der Aktivatoren.

Zum Schlusse soll auch noch die Wirkung der Aktivatoren in Mischkatalysatoren einer Betrachtung unterzogen werden.

Wir haben bei unsern Untersuchungen über die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren u. a. auch die Wirksamkeit von reiner Vanadinsäure, von reinem Silber, und von Silbervanadinat, bzw. Mischungen von Silber und Vanadinsäure studiert und miteinander verglichen. Vanadinsäure ist hiernach ein mittelmäßiger, Silber ein sehr schlechter, Silbervanadinat, bzw. die Mischung von Silber mit Vanadinsäure, ein sehr guter Katalysator. Das nachstehende Kurvenblatt (Fig. 12) veranschaulicht diese Verhältnisse. Hiernach aktiviert das an sich schlecht wirkende Silber die mittelmäßig wirkende Vanadinsäure recht kräftig. Wie schon früher auseinandergesetzt, katalysiert Silber fast ausschließlich durch Adsorption. Daß das so ist, beweist die Form der Kurve und ebenso die miteingezeichnete Kurve der Porzellan-Katalyse nach Versuchen von Knietsch, wobei ganz sicher nur Adsorptionskatalyse in Frage kommen kann. Wie kann man sich nun die aktivierende Wirkung des Silbers vorstellen? Wir wissen aus den Untersuchungen von Sieverts[1]), daß festes Silber unterhalb des Schmelzpunktes (960°) nur 0,59 Vol. O_2 auf ein Vol. Ag aufnimmt, oberhalb 960° aber etwa 20 Vol. Auch von Dumas wurde schon gefunden, daß ein Vol. Ag etwa 2/3 Vol. O_2 löst, Blattsilber adsorbiert 1,37 Vol. O_2. Die Löslichkeit für Wasserstoff ist dagegen nach Steacie Johnson[2]) ganz gering, nach Sieverts gleich Null. Die Aufnahme von Sauerstoff ist also bei den für uns in Frage kommenden Temperaturen gar nicht unbedeutend. Da nun, wie oben gezeigt, bei der Schwefelsäure-Katalyse das erste Stadium immer eine Reduktion durch SO_2 ist, auf welche dann die Oxydation durch den Luftsauerstoff folgt, so kann das Silber als Aktivator sich gar nicht anders betätigen, als daß es als Sauerstoffüberträger wirkt, d. h. Sauerstoff leicht adsorbiert und ebenso leicht wieder abgibt und damit die chemische Reaktion, die Oxydation des V^{IV} zu V^V nämlich beschleunigt.

Bei den oxydischen Mischkatalysatoren ist es schwieriger, irgend etwas über das Zusammenwirken auszusagen.

Wir haben nun bei unsern Versuchen gesehen, daß merkwürdigerweise Zinnoxyd stark aktivierend in Mischung mit Eisenoxyd und Chromoxyd wirkt, während es für sich allein ein Katalysator ist, der erst bei sehr hohen Temperaturen seine Wirksamkeit, und auch da noch mangelhaft, entfaltet. Im Kurvenblatt (Fig. 11) sind die Kurven der Ausbeuten von Cr_2O_3, SnO_2, und eines Gemisches von $Cr_2O_3 + SnO_2$ nebeneinander eingetragen.

Die Ursache der aktivierenden Wirkung beim Zinnoxyd kann nun sicher nicht dieselbe sein wie beim Silber. Zinn tritt in zwei Wertigkeitsstufen auf, von denen die niedere die labile Form ist. Die zweiwertigen Zinnsalze sind starke Reduktionsmittel. Wirwissen aus der Maßanalyse, daß bei der Titrationvon Eisenoxydsalzen mit Zinnchlorür-

[1]) Ztschr. physikal. Chem. 68 115 (1910).
[2]) Proc. Roy. A. 117 662 (1928).

Digitized by Google

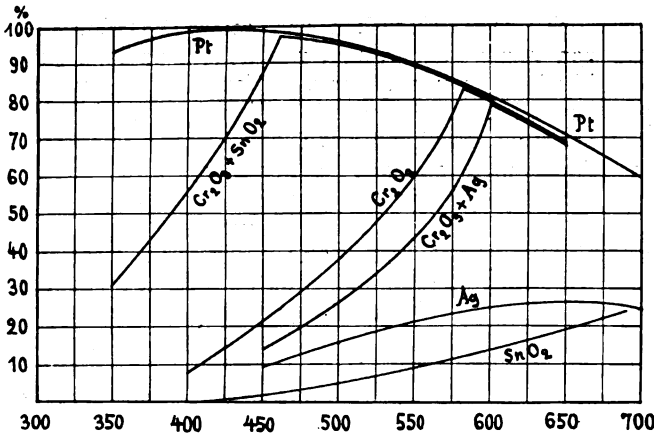


Fig. 11.

$2\ FeCl_3 + SnCl_2 = 2\ FeCl_2 + SnCl_4$ das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite liegt. Wenn also schweflige Säure auf einen Mischkatalysator aus Eisenoxyd und Zinnoxyd bzw. Chromoxyd und Zinnoxyd trifft und eine Reduktionswirkung ausübt, so muß sich doch sofort das Gleichgewicht in der Weise herstellen, daß das Zinn in die vierwertige Form und das Eisen in die zweiwertige Form übergeht. Da nun, wie sich aus der Betrachtung der Eisenoxyd-Katalyse ergeben hat, daß Ferrosulfat das eigentliche Reaktionszwischenprodukt ist, das die Umsetzung in Gang bringt, so besteht meiner Ansicht nach die Wirkung des Zinnoxydzusatzes darin, daß das entstehende Stanno-Oxyd die Bildung von Ferrosulfat bzw. Chromosulfat in der Kontaktmasse befördert und beschleunigt.

Für das Chromioxyd hat P. Wöhler[1]) zwar angegeben: „Eine Reduktion von Chromoxyd durch SO_2 findet selbst bei heftigem mehrstündigen Glühen nicht statt, wie ich in Bestätigung der bekannten Tatsache wiederholt feststellte", das wird aber buchstäblich ebensowenig zutreffen, wie dieselbe Behauptung Plüddemanns beim Titandioxyd, denn sonst würde Chromoxyd nicht als mittelmäßiger Katalysator für $SO_2 + O$ wirken können, wie wir das feststellen konnten. Die Reduktionsbeträge brauchen ja für die Katalyse nur äußerst gering zu sein; auch Keppeler hat am Eisenoxyd nur sehr kleine Reduktionsbeträge feststellen können. Um so mehr wird aber gerade beim Chromioxyd das Zinnoxyd von Nutzen sein, um das Chrom in die zweiwertige Form überzuführen. Da Chromosalze stärker reduzieren bezw. sich leichter oxydieren, als Eisenoxydul, (sie dienen ja in der Gasanalyse direkt als Sauerstoffabsorptionsmittel), so ist der größere Effekt der Zinnoxydbeimischung zum Chromoxyd durchaus verständlich.

Die Wirkung des Zinnoxydzusatzes zum Eisenoxyd bzw. Chromoxyd ist also gerade die umgekehrte wie die des Silberzusatzes zur Vanadinsäure.

Stellt man sich also den Vorgang der Schwefelsäure-Katalyse als wechselweise Reduktion des betreffenden Oxydes durch SO_2 und nachfolgende Oxydation durch O und darauf folgende Abspaltung der SO_3 vor, so unterstützt und beschleunigt das Zinnoxyd den Reduktionsvorgang, das Silber den Oxydationsvorgang.

Wenn diese Anschauung richtig ist, dann muß sich der Beweis hierfür auch durch das Experiment erbringen lassen. Vertauscht man nämlich die Aktivatoren, versetzt man also Eisenoxyd bzw. Chromoxyd, die keinen Oxydationsbeschleuniger brauchen, mit Silber, und umgekehrt die Vanadinsäure, die keinen Reduktionsbeschleuniger braucht, mit Zinnoxyd, dann kann sich die spezifische Wirkung der Aktivatoren nicht geltend machen, dann kann nur annähernd der Wirkungswert des reinen Eisen- bezw. Chromoxyds, und ebenso der der reinen Vanadinsäure wiedergefunden werden.

Das ist tatsächlich der Fall, wie die nachstehenden Versuche zeigen.

Da der Einfluß des Zinnoxydzusatzes beim Chromoxyd wesentlich auffälliger war als beim Eisenoxyd (vgl. Kurventafel Fig. 9, S. 737), so wurde Chromoxyd als Vergleichssubstanz gewählt und ein Gemisch von Chromoxyd mit Silber bzw. Silberoxyd als Kontaktsubstanz verwendet.

Zuerst wurde aber die Wirksamkeit des reinen Chromoxyds für sich allein als Schwefelsäure-Katalysator untersucht.

Chromoxyd.

Eine Chromisulfatlösung wurde mit Ammoniak gefällt, das Hydroxyd gut ausgewaschen, abgesaugt, schwach angetrocknet, aus der Masse wie früher Kügelchen geformt, diese im Trockenschrank und nachher im Ofen (ohne Gas) auf etwa 400° erhitzt. Die Versuchsbedingungen (Apparatur, Schichthöhe, Gasgeschwindigkeit usw.) waren dieselben wie bei den früher beschriebenen Versuchen[1]). Auch beim Cr_2O_3 wurde beobachtet, daß wie beim Eisenoxyd die Zeit bis zur Einstellung konstanter Verhältnisse eine verhältnismäßig lange war und daß auch hier wieder in dem Temperaturgebiet vor Erreichung des Maximums mehr SO_2 verschluckt (adsorbiert) wurde als SO_3 in den Endgasen austrat. Es ergaben sich bei den Versuchen folgende Ausbeuten.

Temperatur °C	Gasgeschwindigkeit 150 cm³/Min. Ausbeuten in %	% der theor. Menge
400	7,5	7,5
500	39,4	41,0
525	47,1	50,3
575	76,3	88,7
600	80,0	98,1
650	67,5	95,1

Diese Ergebnisse sind in dem Kurvenblatt (Fig. 11) graphisch aufgezeichnet. Das Maximum

[1]) Dissertation Karlsruhe (1907).

[1]) Ztschr. Elektrochem. 34, 696 (1926).

Digitized by Google

der Ausbeute wird beim Chromoxyd bei 587° mit 83% Umsetzung (= 98,2% der theor. Menge) erreicht. Die Form der Kurve gleicht ganz der des Eisenoxyds, nur sind die Ergebnisse beim Chromoxyd etwas besser. Beim Eisenoxyd liegt das Maximum bei 627° mit einer Umsetzung von 73%; auch die Annäherung an die theoretischen Werte ist beim Chromoxyd beim Optimum etwas besser. (98,2%: 96,0%).

Über Chromoxyd als Katalysator liegen aus der Literatur nur ein paar Zahlen von L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler[1]) vor (bei 550° ca. 40%, bei 600° 54%, bei 650° 46%, bei 700° 40%), die aber vermuten lassen, daß bei den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen, die Einstellung konstanter Verhältnisse nicht erreicht wurde.

Da Plüddemann bei seinen Tensionsmessungen festgestellt hat, daß wasserfreies Chromisulfat nicht beständig ist, sondern nur die beiden basischen Sulfate $Cr_2O_3 \cdot 2\,SO_3$ und $2\,Cr_2O_3 \cdot 3\,SO_3$, von welchen das erstere bei 300°, das letztere bei 550° zu dissozieren beginnt, so scheint bei der Schwefelsäure-Katalyse bei der Oxydation des entstehenden Chromosulfates das schwefelsäureärmere Chromisulfat $2\,Cr_2O_3 \cdot 3\,SO_3$ als Reaktionsprodukt aufzutreten; jedenfalls stimmt der von Plüddemann ermittelte Dissoziationsbeginn von 550° recht gut zu dem von uns gefundenen Temperaturoptimum von 587°. Über die Tensionen des Chromosulfates ist nichts bekannt.

Chromoxyd-Silber.

Zur Herstellung der Kontaktmasse wurde Chromisulfat gelöst, mit NH_3 gefällt, das Hydroxyd ausgewaschen und abfiltriert. Getrennt davon wurde Silbernitrat gelöst, mit Natronlauge gefällt, ausgewaschen und abfiltriert. Beide Hydroxyde wurden in feuchtem Zustande im Verhältnis von 80% Cr_2O_3 zu 20% Ag_2O sorgfältig vermischt, die Masse angetrocknet, zu Kügelchen geformt, fertig getrocknet und im Ofen (ohne Gas) auf 500° erhitzt. Dann wurde das SO_2-Luft-Gemisch mehrere Stunden über die Masse geleitet bis ein konstanter Zustand erreicht war.

Mit Chromoxyd-Silber als Kontaktsubstanz wurden folgende Umsetzungen erzielt.

Temperatur °C	Gasgeschwindigkeit 150 cm³/Min. Ausbeuten in %	% der theor. Menge
450	13,7	13,8
500	26,2	27,3
550	42,6	47,2
575	55,9	65,0
600	79,5	97,5
650	68,0	95,7

Tragen wir die Ergebnisse graphisch auf und vergleichen wir diese Kurve mit der des reinen Chromoxyds, und der des Gemisches von Chromoxyd-Zinnoxyd (Kurvenblatt Fig. 11), so zeigt sich, daß das Gemisch von Chromoxyd-Silber noch nicht einmal die Wirksamkeit des reinen Chromoxyds erreicht, geschweige an die Wirksamkeit des Chromoxyd-Zinnoxyd-Gemisches herankommt. Silber wirkt also auf Chromoxyd nicht als Aktivator.

Es interessiert natürlich nun auch zu wissen, in welcher Form das Silber im Katalysatorgemisch vorhanden ist. Das ausgefällte Hydroxyd muß selbstverständlich beim Erhitzen auf 500° zerfallen, das Silber müßte also eigentlich ausschließlich in metallischer Form im Katalysator vorhanden sein. Das trifft in der Hauptsache auch sicher zu. Den Beweis hierfür erbringen die tiefgelb gefärbten Flecke an den Stellen des Katalysatorrohres, wo die Kontaktkügelchen bei den Versuchen die Glaswand berührt hatten, die nur durch Einwanderung kolloidalen Silbers entstanden sein können. Andrerseits muß aber während der Katalyse bei dem Wechselspiel von Reduktion und Oxydation, wobei Silber als Sauerstoffüberträger wirkt, Silber auch spurenweise in Silberoxyd übergegangen sein; dieses sulfatisiert unter den gegebenen Bedingungen. Bei der Auslaugung der gebrauchten Kontaktmasse mit Wasser konnte Silbersulfat in Spuren nachgewiesen werden.

L. Wöhler, Plüddemann und P. Wöhler hatten schon beobachtet, daß ein Gemisch von Chromoxyd und Kupferoxyd ebenfalls schlechter wirkte wie Chromoxyd allein.

Nun wurde auch der umgekehrte Versuch gemacht: Vanadinsäure, die mit Silber zusammen als Kontaktmasse so ausgezeichnete Ergebnisse liefert (vgl. S. 700) und schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine viel größere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als reine Vanadinsäure, wurde mit Zinnoxyd versetzt und dieses Gemisch ebenfalls als SO_3-Katalysator geprüft.

Vanadiumpentoxyd.

Wir haben in den vorhergehenden Veröffentlichungen über die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren auch schon über die Wirksamkeit des Vanadinpentoxyds berichtet (S. 701). Bei diesen Versuchen waren Bimssteinstücke mit einer aus dem Handel bezogenen geglühten Vanadinsäure beladen worden und hatten als Optimum bei 512° mit 150 cm³ Strömungsgeschwindigkeit 90 bis 91% Umsetzung ergeben. Da nach einem Patent der B. A. S. F. (D. R. P. 291792) mit einer aus Ammonvanadinat und Bimsstein hergestellten Masse bei praktisch üblichen Geschwindigkeiten Umsetzungen von über 96% erreicht werden sollen, und auch Nickell[1]) mit „komplexen Vanadinsilikaten" im praktischen Betriebe Umsetzungen von 97 bis 98% erzielt haben will, so haben wir noch verschiedene

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **62**, 641 (1908).

[1]) Chem. Met. Eng. **35**, 153 (1928).

Digitized by Google

weitere Versuchsreihen durchgeführt, bei denen das Vanadiumpentoxyd auf die verschiedenste Art hergestellt war. Sehr ungünstig fielen dabei merkwürdigerweise die Versuche aus mit einem gefällten und ohne Verwendung von Bimsstein zu Kugeln geformten Vanadiumpentoxyd. Ein auf Bimsstein aus Ammonvanadinat ausgefälltes Pentoxyd gab erst nach starkem Glühen die gleichen Resultate wie die früheren Versuche. Es wurden weiter nach dem D. R. P. 291792 durch Glühen von Ammonvanadinat bei 440° Bimsstein mit Vanadinpentoxyd überzogen und mit dieser Kontaktsubstanz Versuche gemacht. Hierbei wurden bei der optimalen Temperatur von 500° 93% Umsetzung erzielt, während eine frühere mit andrem V_2O_5 ausgeführte Versuchsreihe im Maximum 95% ergeben hatte.

Die einzelnen Werte der beiden Versuchsreihen waren bei den in Frage kommenden Temperaturen folgende.

Temperatur	A	B
	Ausbeute %	
450°	—	82,0
475	—	92,0
500	92,8	95,0
525	92,3	93,0
550	90,1	88,5

Diese Zahlen sind im Kurvenblatt (Fig. 12) zum Vergleich mit eingezeichnet.

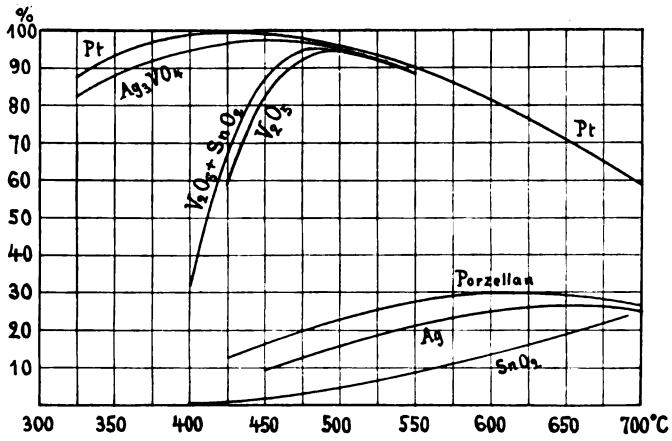


Fig. 12.

Vanadinsäure-Zinnoxyd.

Zur Herstellung des Gemisches wurde Zinnchlorür in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und das nasse Hydroxyd mit Vanadinsäure (1 V_2O_5 : 1 SnO_2) vermischt, aus der Masse Kügelchen geformt, diese getrocknet und bei 400 bis 500° an der Luft geglüht. Die Ergebnisse bei der Katalyse waren folgende. (Siehe nächste Spalte.)

Nach Beendigung der Versuche war wieder das Glas des Reaktionsrohres an den Stellen, wo die Kontaktkörner das Glas berührt hatten, dunkelblau gefärbt.

Temperatur °C	Gasgeschwindigkeit 150 cm³/Min. Ausbeute %	% der theor. Menge
400	32,0	32,3
450	85,4	86,2
462	92,5	95,3
475	95,5	97,4
500	94,5	98,4
525	92,5	98,9
575	84,8	98,6
625	73,5	96,3
700	56,1	94,3

Trägt man obige Ausbeutezahlen graphisch auf, so ergibt sich die in dem Kurvenblatt (Fig. 12) wiedergegebene Kurve. Der Verlauf derselben gleicht genau dem der Vanadinsäure, die zum Vergleich daneben eingezeichnet ist. Die Kurve des Gemisches liegt zwar unwesentlich höher, als die des reinen Pentoxyds, hier können aber irgend welche nicht erkennbare Einflüsse (vielleicht Bildung von Zinnvanadinat oder andre Ausbildung der Oberfläche) die geringe Verschiebung verursacht haben. Ein Vergleich mit der ebenfalls eingezeichneten Kurve der Vanadinsäure-Silber-Kontaktmasse belehrt aber unzweifelhaft, daß das Zinnoxyd keinen Einfluß auf die Kontaktwirkung der Vanadinsäure ausübt, im Gegensatz zum Silber, das nicht nur die Höhe der Umsetzung noch etwas verbessert, sondern auch ganz auffällig die Reaktionsgeschwindigkeit schon von ziemlich niedrigen Temperaturen an stark erhöht, was aus der Kurvenform des Silbervanadinats ganz deutlich zu erkennen ist.

Damit dürfte der Beweis für die Richtigkeit der Deutung der Wirkung der Aktivatoren in vorliegendem Falle erbracht sein.

Die Deutung katalytischer Vorgänge wird fast immer dadurch erschwert, daß sich stets mannigfaltige Einzelerscheinungen überlagern. In dem vorliegenden ziemlich einfachen Falle der Schwefelsäure-Katalyse scheint mir aber die chemische Betrachtung der Vorgänge eine Erklärung der rätselhaften Wirkung der Aktivatoren zu ergeben. Weitere Aufklärungen können nur durch genauere Untersuchungen der Geschwindigkeitsverhältnisse der einzelnen Reaktionen erbracht werden.

Die Vorgänge bei der Schwefelsäure-Katalyse bei Verwendung von Mischkatalysatoren kann man sich also wie folgt vorstellen. Es findet fortlaufend abwechselnd Reduktion und Oxydation des katalysierenden Oxyds, unter gleichzeitiger Abspaltung der gebildeten SO_3 statt. Bei schlechtwirkenden Kontaktsubstanzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit des einen Vorganges, also entweder der Reduktion oder der Oxydation bei niederen Temperaturen im Vergleich mit besser wirkenden Kontaktsubstanzen zu gering. Da nun immer der langsamere Vorgang die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmt, so kann die Gesamtumsetzung beeinflußt und verbessert werden, wenn man dem Katalysator Stoffe

Digitized by Google

(Aktivatoren) zusetzt, die die Geschwindigkeit des betreffenden zu langsam verlaufenden Vorganges vergrößern. Silber, das sich nur als Sauerstoffüberträger betätigen kann, kann demnach nur in solchen Fällen aktivierend wirken, wo der Vorgang der Oxydation zu langsam vor sich geht, wie z. B. der Vanadinsäure; es muß aber dort wirkungslos bleiben, wie z. B. beim Chromoxyd, wo sich die Oxydation der Chromo- zur Chromi-Stufe von selbst schon schnell genug vollzieht. Umgekehrt wirkt das Zinnoxyd bzw. das entstehende Stannooxyd als kräftiges Reduktionsmittel und beschleunigt die Vorgänge der Reduktion, z. B. des Fe^{III} zu Fe^{II}, bzw. Cr^{III} zu Cr^{II}, deren Oxydation an sich keiner Förderung b darf. Selbstverständlich muß aber die aktivierende Wirkung von Zinnoxyd ausbleiben, wenn man es zur Vanadinsäure bringt, bei der der Reduktionsvorgang V^{V} zu V^{IV} schnell genug vor sich geht, wo aber die Oxydation zu langsam verläuft.

Aktivatoren wirken also dadurch, daß sie einen zu langsam verlaufenden Teilvorgang beschleunigen.

(Eingegangen 5. November 1928.)

ZUM PROBLEM DER BESTIMMUNG DES REIFUNGSKEIMSILBERS IN PHOTOGRAPHISCHEN EMULSIONEN.

(Zur Abhandlung von F. Weigert und F. Lühr: Ztschr. Elektrochem. 34, 605 (1928).)

Von *Heinz Kieser*.

Die Photolyse der Silberhaloide war in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen, die die Prüfung der Quantenausbeute zum Ziel hatten[1]). Legt man der Photolyse des Halogensilbers den inneren photoelektrischen Effekt zugrunde, wie er zuerst von Joly und später K. Fajans[2]) für diesen Fall postuliert worden ist, so muß man bei der Bestimmung der Quantenausbeute von der Voraussetzung ausgehen, daß die gesamte vom Halogensilber absorbierte Lichtmenge (für die Wellenlänge, für die das untersuchte Präparat empfindlich ist) in Rechnung gestellt werden muß. Weigert und Schoeller fanden nun im Gegensatz zu den übrigen der unter Anm. 1 Genannten, welche die Quantenäquivalenz erfüllt fanden, daß die Äquivalenz für ihr Präparat (sogenannte Valentaemulsion, wie sie photographische Auskopierpapiere besitzen, eine Emulsion von Gelatine mit Silberchlorid und überschüssigem Silbersalz) nicht erfüllt ist. Die von der Schicht absorbierte Quantenzahl ist nach ihren Messungen weit größer als die Zahl der gebildeten Silberatome. Stellten sie jedoch nur die von den jeweils in der Schicht vorhandenen Silberatomen absorbierte Lichtmenge in Rechnung, so ergaben sich höhere Quantenausbeuten. Sie dehnten durch Extrapolation der Werte für die Quantenausbeute die Untersuchung auf die Belichtungszeit Null aus und fanden dabei, daß die Quantenausbeute nach $\varphi = 1$ ansteigt[3]).

Sie schlossen daraus, daß nur die von elementarem Silber absorbierte Lichtenergie zur Photolyse verwendet wird, daß in jedem Halogensilber bereits ein geringer Teil elementaren Silbers vor der Belichtung enthalten ist und nur die von diesem Silber absorbierte Lichtmenge chemisch wirksam ist. Sie stützen sich dabei auf die Feststellung, daß sich in der Tat in ihren unbelichteten Schichten nach Entfernung des Halogensilbers durch Lösung in Natriumthiosulfat erhebliche Mengen an Silber nachweisen lassen. Sie sahen diesen Befund durch E. Schubert[1]) bestätigt.

In einer neueren Arbeit[2]) haben F. Weigert und F. Lühr die Untersuchung fortgesetzt. Sie nannten das in unbelichteten Schichten gefundene Silber Ursilber zum Unterschied von dem durch Belichtung gebildeten Photosilber. Sie bestimmten das Ursilber quantitativ in Halogensilber-Gelatineschichten bei verschiedener Vorbehandlung und stellten Beziehungen zwischen der Menge desselben und der Menge des Photosilbers fest. Sie glauben, in ihrem Ursilber das Reifungssilber bestimmt zu haben, das in der photographischen Technik bei der Herstellung hochempfindlicher Schichten eine so wichtige Rolle spielt, dessen qualitativer Nachweis jedoch noch nicht befriedigend gelungen ist und dessen Existenz in der Form von Silbersulfid durch Vereinigung mit schwefelhaltigen Gelatinekomponenten neuerdings von Sheppard und Wightman[3]) behauptet wird. Die quantitative Bestimmung dieses Reifungssilbers würde in der Tat von großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung sein[4]).

[1]) F. Weigert und W. Schoeller, Berl. Akad. Ber. 1921, 641; I. Eggert und W. Noddack, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 631 (1921), 116 (1923); Ztschr. Elektrochem. 32, 491 (1926); H. Kieser, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26, 1 (1928); E. Mutter, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26 (im Druck); H. Tollert, Dissertation Berlin 1928 (im Druck).

[2]) Vgl. den Beitrag von K. Fajans zu I. M. Eder, Hdb. d. Phot. Bd. II, 1, 633 (1927).

[3]) Vgl. Dissertation W. Schoeller, Leipzig 1921, S. 62.

[1]) Dissertation Leipzig 1922.

[2]) Ztschr. Elektrochem. 34, 605 (1928).

[3]) Abr. Scient. Publ. Res. Labor, Eastman, Kodak Co. Vol. VII, 96 (1923).

[4]) Im Anschluß an die Untersuchungen von Weigert und Lühr äußerte I. Eggert seine Bedenken, indem er auf die erstaunlich große Menge des von Weigert und Lühr festgestellten Ursilbers hinwies und über Versuche berichtete, nach denen Gelatineplatten, die kolloides

Digitized by Google

Der Verfasser hat sich nun in längeren Untersuchungen mit dem photographischen Fixierprozeß beschäftigt und will im folgenden versuchen zu zeigen, wie die experimentellen Ergebnisse von Weigert und Lühr eine andere Erklärung finden können.

Um die Fehlerquellen durch die Gegenwart von Gelatine zu vermeiden, wurden die Untersuchungen an bindemittelfreiem Halogensilber (Silberbromid) durchgeführt. Das Silberbromid wurde in der Wärme durch Zusammengeben von Silbernitratlösung und Kaliumbromidlösung gefällt, durch Dekantieren gewaschen und kam in Mengen von 5 g zur Untersuchung. Die Weiterverarbeitung geschah in der Weise, daß das Bromsilber in alkalischer Natriumthiosulfatlösung gelöst wurde[1]). Nach dem Filtrieren durch ein doppeltes quantitatives Filter blieb ein Niederschlag zurück, der nach Auswaschen unter Zusatz eines Elektrolyten und Veraschen im Platintiegel nach Volhard auf Silber titriert werden konnte. Das Verfahren unterschied sich prinzipiell nicht von der Methode von Weigert und Lühr. Die Genauigkeit der Volhardschen Titration ließ die elektrometrische nicht vermissen[2]). Es wird sich im Laufe der Ausführungen übrigens zeigen, daß eine genauere Titrationsmethode leider überflüssig ist.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Silber- und Bromkörper, die sich erfahrungsgemäß völlig verschieden in der Lichtempfindlichkeit verhalten. Unter Silberkörper sei nach K. Fajans[3]) das Halogensilber im Überschuß von Silberionen und unter Bromkörper das im Überschuß von Bromionen befindliche verstanden. Diese beiden Präparate entsprechen den beiden Arten von lichtempfindlichen Schichten, an denen Weigert und Lühr ihre Untersuchungen anstellten: einerseits Valentaauskopieremulsion, andererseits Negativemulsion.

Bei den Untersuchungen des kurzbelichteten und unbelichteten Bromsilbers konnte der Verfasser nun ebenfalls sehr erhebliche Silbermengen feststellen. Da jedoch die Eigenart der Arbeitsmethode diese Silbermenge auf einem kleinen Filter anzusammeln und zu betrachten gestattete, was bei Untersuchung an Gelatineemulsion natürlich nicht möglich war, ließ sich leicht feststellen, daß es sich hierbei um kein elementares Silber handelte. Der Niederschlag, der dem ausfixierten Produkt in der Gelatineplatte entsprach, sah, wenn er von unbelichtetem oder kurzbelichtetem Silberbromid stammte, gelbbraun aus und nicht schwarz, wie Weigert und Lühr vermuteten. Der Niederschlag war nur zum geringen Teil in verdünnter Salpetersäure löslich und enthielt nachweisbar Schwefel. Der Verfasser hält diesen Niederschlag für Silbersulfid, das in feiner Verteilung dieselbe Farbe hat[1]). Wurde belichtetes Bromsilber verarbeitet, so ging die Farbe des Niederschlages mit steigender Belichtungszeit über braun in schwarz über. Aber auch bei den völlig schwarzen Niederschlägen zeigte sich nach Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wieder die gelbe Färbung, während das elementare Silber, das als Belichtungsprodukt in ihm enthalten gewesen war und ihn schwarz gefärbt hatte, im Filtrat als Silberion nachweisbar war.

In weiteren Untersuchungen ergab sich derselbe charakteristische Unterschied bei Verarbeitung von Bromsilber in überschüssiger Silbersalzlösung und nach Auswaschen derselben, wie er aus einem Vergleich der Tabellen I und IV von Weigert und Lühr hervorgeht: Das Bromsilber mit überschüssigem Silberion ergab eine weit größere Silbersulfidmenge (bei Weigert und Lühr Ursilbermenge) als das ausgewaschene Präparat. Sogar das zahlenmäßige Verhältnis der Silbersulfidmengen untereinander und der Ursilbermengen bei Weigert und Lühr ist annähernd das gleiche. Die Arbeitsmethode gestattete jedoch, dieses Silber zweifelsfrei als Silbersulfid festzustellen. Im Falle der Verarbeitung des Silberbromids mit überschüssigen Silberionen war die Silbersulfidbildung so erheblich, daß selbst längere Zeit belichtete Schichten nur geringen Unterschied in der analytisch festgestellten Silbermenge von dem Resultat der unbelichteten Schichten zeigten. Es trat sogar mehrfach der Fall ein, daß nach Belichtung weniger Silber festgestellt werden konnte als bei dem Durchschnittswert der unbelichteten Schichten. Dies ist ein völliges Analogon zu Tabelle II nach Weigert und Lühr. Erst sehr erhebliche Belichtungszeiten, die schon bedeutende Verfärbung des Bromsilbers bewirkten, zeigten ein Loslösen der Silberwerte von denen der unbelichteten Schicht; gleichzeitig stieg der Schwarzgehalt der Färbung des Niederschlages.

Die sehr erhebliche Silbersulfidbildung bei Verarbeitung von Halogensilber mit überschüssigem Silbersalz kann folgendermaßen erklärt werden.

Silberion gibt mit Thiosulfation zunächst Silberthiosulfat; im Überschuß von Thiosulfationen ist dieses zwar restlos löslich, im Überschuß an Silberionen jedoch zersetzt es sich in wenigen Sekunden unter Silbersulfidabscheidung. — Ein einfacher Reagenzglasversuch vermag dies zu zeigen. — Zum Fixieren werden nun allerdings Thiosulfationen im Überschuß angewendet. Die besondere

Silber enthalten, durch Baden in silberhaltiger Thiosulfatlösung unauswaschbare Silbermengen aufnehmen, welche die von reiner Gelatineschicht nach den Bestimmungen von Weigert und Lühr aufgenommenen Silbermengen, die dort zur Korrektion verwendet wurden, noch übersteigen.

[1]) In neutralem oder saurem Thiosulfat löst sich Silber erheblich; Näheres darüber siehe F. Wentzel, Eders Hdb. d. Phot. IV 1, 79 (1928).

[2]) Näheres über die Methode siehe in der Arbeit des Verf., Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26, 5 (1928).

[3]) Ztschr. Elektrochem. 28, 499 (1922).

[1]) Näheres siehe Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 26, 12 (1928).

Digitized by Google

Form des heterogenen Systems wird jedoch zweifellos vielfach Stellen zeigen, an denen kurze Zeit das Silberion im Überschuß ist, und dort dürfte die Silbersulfidbildung einsetzen[1]).

Besonders eingehende Untersuchung hat der Verfasser der Silbersulfidbildung bei Verarbeitung des Silberbromids ohne überschüssiges Silbersalz gewidmet[2]). Nach diesen Untersuchungen glaubt er sich zu der Feststellung berechtigt, daß die Silbersulfidbildung bei der Auflösung von Halogensilber in Natriumthiosulfat von dem Zerfall des gebildeten Silberthiosulfatkomplexes herrühre, und daß weiter dieser an sich sehr langsam vor sich gehende Zerfall durch fein verteiltes Silber katalysiert werde. —

Als besondere Stütze der Voraussetzung für die Berechnung der Quantenausbeute, daß nur das elementare Silber der Bestandteil der Schicht sei, der chemisch wirksames Licht absorbiere, führen Weigert und Lühr die Tatsache an, daß sich nach den Bestimmungen ihrer Tabelle II eine Zunahme der Silberwerte in der Zeiteinheit bei steigender Belichtung also ein autokatalytischer Verlauf der Silberkurve ergibt. Ein solcher Verlauf kann wohl dadurch erklärt werden, daß das Photosilber seine absorbierte Lichtenergie teilweise den Bromionen des Gitters zum photoelektrischen Effekt übermittelt, wie es tatsächlich auch durch Vergleich der Quantenausbeuten, die unter verschiedener Voraussetzung berechnet waren, festgestellt werden konnte[3]); aber er reicht nicht aus, die Behauptung zu beweisen, daß nur dieses Silber die Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers bedingt. Die Werte der Tabelle II von Weigert und Lühr zeigen übrigens nur geringen autokatalytischen Charakter; dabei muß noch berücksichtigt werden, daß jedes dieser Analysenresultate durch je nach den Fixierbedingungen wechselnde Mengen an Silbersulfid gefälscht sein wird.

Die Tatsache, daß Weigert und Lühr eine Abnahme ihrer Ursilbermenge bei vorausgegangener Behandlung mit saurer Persulfatlösung finden, braucht nicht gegen diese Ausführungen zu sprechen, zumal I. Eggert über Versuche berichtet[1]), welche das Gegenteil ergeben haben. Daß auch die Photosilberbildung nach solcher Vorbehandlung geringer ist, kann sehr wohl daran liegen, daß sich das Persulfat nicht völlig aus der Schicht auswaschen läßt und rein sekundär das Photosilber löst. Von der Anwendung eines Mittels zur Adsorptionsverdrängung des Persulfats berichten die Verfasser nichts.

Die Zunahme des Ursilbers mit der Wärmebehandlung könnte vielleicht auf der Zunahme von Reduktionsspuren beruhen, die aber ihrerseits erst die folgende Silbersulfidbildung katalysieren. Es wird von dem Verfasser durchaus nicht die Existenz eines Ursilbers im Halogensilber bezweifelt, zumal ja dessen Existenz, wie Weigert und Lühr selbst mitteilen, gemäß den Dampfdruckmessungen v. Wartenbergs eine thermodynamische Notwendigkeit ist. Jedoch dürfte diese Silbermenge nur einen kleinen Bruchteil der auf diesem Analysenwege erhaltenen betragen; sie ist sicher für den photographischen Entwicklungsprozeß von großer Bedeutung, jedoch nicht für den Auskopierprozeß[1]).

War der Verfasser nun durch die besondere Art seiner Arbeitsmethode mit bindemittelfreiem Material in der glücklichen Lage, das Auftreten der Silbermengen auf eine Sekundärerscheinung bei der Thiosulfatbehandlung zurückführen zu können, so darf er die experimentellen Befunde von Weigert und Lühr an Gelatineemulsion als eine willkommene Bestätigung seiner Versuchsergebnisse an bindemittelfreiem Halogensilber betrachten.

Bei den früheren Arbeiten über diesen Gegenstand hat man stets nur mit der Gefahr gerechnet, Silber durch Auflösung in dem Fixiermittel zu verlieren, und suchte durch Zusätze diese Eigenschaft des Thiosulfats auf ein Minimum zu beschränken. Die Gefahr der Vermehrung der Silbermengen durch Sekundärprozesse beim Auflösen des Halogensilbers war dabei nicht berücksichtigt worden und konnte bei Arbeit mit Gelatineemulsion schwer erkannt werden.

So zeigt es sich, daß selbst alkalische Thiosulfatlösung, die als das verläßlichste Trennungsmittel von Halogensilber und Silber galt, die Erwartungen nicht erfüllt. Es muß leider festgestellt werden, daß zur Zeit kein Mittel bekannt ist, welches die quantitative Bestimmung von geringen Silbermengen in Halogensilber befriedigend ermöglicht, so daß wir nicht in der Lage sind, quantitativ analytisch tiefer in das Gebiet des latenten Bildes einzudringen, geschweige denn an die Bestimmung des Reifungssilbers zu gehen.

---

[1]) Folgende Mitteilung ist vielleicht hier interessant: Von der Eigenschaft der Thioschwefelsäureionen, in Gegenwart von überschüssigen Silberionen unter Silbersulfidbildung zu zerfallen, hat die photographische Industrie bereits Gebrauch gemacht, um Reifungskeime in Emulsionen künstlich zu erzeugen (vgl. Patent der I. G. 463879 v. 26. 7. 25).

[2]) Vgl. Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 8 u. 28 (1928).

[3]) Vgl. Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 37 (1928).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 611 (1928).

[1]) Weigert und Lühr weisen auch auf die Untersuchungen von H. H. Schmidt und F. Pretschner (Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **25**, 293, 354, **26**, 86 [1928]) hin, die bei Analysierung von photographischen Emulsionen auf anderem Wege einen Überschuß an Silberionen gegenüber Halogenionen fanden, der die Größenordnung der Weigertschen Ursilbermengen zeigt. Hierzu muß bemerkt werden, daß Schmidt und Pretschner keine sichere Aussage darüber machen können, ob dieser im analytischen Endergebnis gefundene Silberionenüberschuß ursprünglich als elementares Silber in der Emulsion vorliegt.

(Eingegangen am 20. Oktober 1928.)

Digitized by Google

ÜBER PHASENREGEL UND EULERSCHEN KANTENSATZ.

Von *Otto Rüdel* (Rio Grande do Sul).

Nach der Phasenregel ist die Summe der Phasen und Freiheiten gleich der um zwei vermehrten Anzahl der Komponenten; es besteht also die Gleichung:

$$P + F = K + 2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierbei versteht man unter Phasen (P) die Anzahl der physikalisch von einander unabhängigen Bestandteile eines Systems, z. B. flüssig oder gasförmig, unter Freiheiten (F) die Anzahl der physikalischen Änderungsmöglichkeiten, z. B. Druck oder Temperatur, und unter Komponenten (K) die Anzahl der chemisch von einander unabhängigen Bestandteile. Z. B. ist in dem System

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

$K = 2$, nicht etwa 3, denn es ist jede der 3 Größen, etwa z. B. CO_2, durch die beiden andern bestimmt, also nicht mehr unabhängig.

Nun besteht in der Kristallographie zwischen der Anzahl der Flächen (F), der Ecken (E) und der Kanten (K) eines Kristalles folgende Beziehung (Kanten-Ecken-Flächen-Satz nach Euler):

$$F + E = K + 2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Rein mathematisch betrachtet ergibt sich also nicht nur eine Ähnlichkeit, sondern die vollständige Identität mit der obigen Phasenregel.

Aus der rechten Seite der beiden Gleichungen (1 und 2) folgt — immer unter der Voraussetzung,

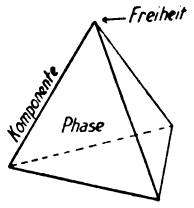


Fig. a.

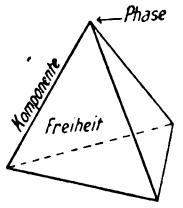


Fig. b.

daß man lediglich eine rein rechnerische Betrachtungsweise zugrunde legt — daß die Komponentenanzahl (K) der Phasenregel identifiziert werden kann mit der Kantenanzahl des Eulerschen Satzes.

Dagegen lassen sich die Phasen — vom rein algebraischen Gesichtspunkt aus — sowohl mit den Flächen (Fig. a) als auch mit den Ecken (Fig. b) eines Kristalles identifizieren. Das gleiche gilt für die Freiheiten. Diese Möglichkeit der Vertauschung wird noch dadurch verstärkt, daß bei einem Kristall sowohl die Flächenzahl die der Ecken übertreffen kann als umgekehrt, wie folgende Beispiele zeigen:

ein Tetraeder hat 4 Flächen (F), 4 Ecken (E) und 6 Kanten, hier ist also:

$$F = E$$

ein Hexaeder hat 6 Flächen, 8 Ecken und 12 Kanten, hier ist also:

$$F < E$$

ein Oktaeder hat 8 Flächen, 6 Ecken und 12 Kanten, hier ist also:

$$F > E.$$

Es kann also die Anzahl der Flächen kleiner, gleich oder größer als die der Ecken sein, d. h.

$$F \lessgtr E$$

Angenommen nun, man identifiziert die Phasen mit den Kristallflächen (Fig. a), so sind die Freiheiten durch die Ecken und die Komponenten durch die Kanten versinnbildlicht; vom Standpunkt des Kristalles aus sind die Flächen der Ausdruck seiner Phasen, die Ecken entsprechen seinen Freiheiten und die Kanten seinen Komponenten.

Aus der Identität der beiden Gleichungen (1 und 2) kann man folgern, daß theoretisch die Anzahl der Phasen und Freiheiten einen beträchtlichen Wert annehmen kann. Denn Kristalle mit mehr als 6 oder 8 Flächen und Ecken gibt es genug, während die Phasenanzahl sowie die der Freiheiten bei den bisherigen Untersuchungen in der Regel nur von 0 bis 4 schwankt.

Das Merkwürdigste aber an dieser Identität der beiden Gleichungen (1 und 2) ist, daß die eine, die Phasenregel, das Gleichgewicht von heterogenen Systemen bestimmt, also von chemisch-physikalischen Verhältnissen, wie sie sich auch in der Biologie finden, während die andere, der Eulersche Satz, rein formale Gesetzmäßigkeiten über die Gestaltungen von Kristallen zum Ausdruck bringt, also von Gebilden, die ihre einheitliche Struktur und somit ihre Zugehörigkeit zu homogenen Systemen besonders deutlich zur Schau tragen.

(Eingegangen 7. November 1928.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. f. physik. Chemie A 138 (1928), Nr. 3/4 S. 235. Plotnikow und Jakubson: Elektrochemie der Lösungen von Phosphorpentachlorid in Brom.

Nr. 3/4, S. 251. Plotnikow und Jakubson: Elektrochemische Untersuchung des Systems $AlBr_3$–KBr in Benzol.

Nr. 3/4, S. 260. Plotnikow, Rabinowitsch und Zywotinski: Elektrolyse durch ein Kristalldiaphragma.

Digitized by Google

Ztschr. f. physikal. Chemie B 1 (1928), Nr. 3/4, S. 270. Blüh und Jost: Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze.

Physikal. Ztschr. 29 (1928), Nr. 21. Vorträge und Diskussionen von der 90. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg, vom 16.—22. September 1928. Referate zur Struktur der elektrolytischen Lösungen:

S. 751—755. Wien: Über die Abweichungen der Elektrolyte vom Ohmschen Gesetze.

S. 755—760. Joos: Die theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit.

S. 760—770. Lange: Neue thermochemische und refraktometrische Untersuchungen auf dem Gebiete der starken Elektrolyte.

S. 770—777. Malsch: Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken.

S. 778—781. Nikuradse: Elektrizitätsleitung und Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Ann. der Physik 87 (1928), Nr. 21, S. 761. Hellmann und Zahn: Nachtrag zu unserer Arbeit: Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. [Vgl. Zeitschriftenschau im Oktoberheft.]

Ztschr. f. analyt. Chemie 75 (1928), Nr. 6, S. 240. E. Müller und Hentschel: Schnellmethode zur gemeinsamen Bestimmung von Silber und Cadmium auf potentiometrischem Wege.

Proceed. Roy. Soc. A 121 (1928), Nr. 787, S. 88. Bengough, Stuart und Lee: Theorie der metallischen Korrosion im Licht quantitativer Messungen. II.

Journ. Americ. Chem. Soc. 50 (1928), Nr. 11, S. 3009. McBain und van Rysselberge: Die Unstimmigkeit zwischen den Theorien der vollständigen Dissoziation und den Daten für die Wanderung divalenter Ionen.

II. Angewandte Elektrochemie.

Chemische Fabrik 1928, Nr. 48, S. 677. E. Müller: Die Anwendung der elektrometrischen Meßmethode bei der Herstellung von Bleichlaugen.

Nr. 48, S. 678. Graulich: Aus der Praxis der Elektrometallurgie des Goldes.

Metall und Erz 25 (1928), Nr. 21, S. 557. Prior: Über die elektrolytische Raffination des Wismut, insbesondere seine Trennung von Blei und Silber auf elektrolytischem Wege in salzsaurer Lösung.

Nr. 22. S. 592. Die neue Zinkelektrolyse der Sullivan Mining Co. in Kellog (Idaho). Ohne Verf.

Metallbörse 18 (1928), Nr. 92, S. 2553. Vogel: Die elektrochemischen Verfahren der Gold- und Silberscheidung. [Schluß in Nr. 94, S. 2609.]

Metallwirtschaft 7 (1928), Nr. 47, S. 1264. Anlagekosten einer Zinkelektrolyse. [Ohne Verf.]

Journ. Soc. Chem. Ind. 47 (1928), Nr. 44, S. 313T. Patterson: Die relative Korrosion von elektro- und heiß-galvanisiertem Stahl.

Nr. 46, S. 329. Callan und Horrobin: Vereinfachte Methoden zur potentiometrischen und konduktometrischen Analyse und ihre industrielle Anwendung.

Journ. four. électr. 37 (1928), Nr. 10, S. 300. Sévin: Die Calciumcarbidfabrik in Brach (Frankreich).

Metal Industry 33 (1928), Nr. 19, S. 441. Versammlung der Faraday Society und der Electroplaters' and Depositors' Technical Society am 21. Oktober 1928:

McNaughtan und Hothersall: Ursachen und Verhütung von Rissen in elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel.

Wernick: Wirkung von Kolloiden auf das elektrolytische Niederschlagen von Silber aus Silbernitrat-Lösungen.

McNaughtan und Hothersall: Die Härte von elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel.

Sanigar: Das elektrolytische Niederschlagen von Silber unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung von Natriumcyanid. [Diskussion zu diesen Vorträgen in Nr. 20, S. 470.]

Nr. 22, S. 511. Field: Probleme beim Elektroplattieren. [Zusammensetzung der Lösungen usw.] Vortrag in der Electroplaters' and Depositors' Techn. Society.

Chem. Met. Engineering 35 (1928), Nr. 11, S. 687. Chesnut: Magnesia-Graphit-Reaktionen bei hohen Temperaturen. [Hocherhitzung von Magnesia-Tiegeln mit Acheson-Graphit.]

Chem. News 137 (1928), Nr. 3580, S. 323. Kato und Murakami: Das Kathodenpotential bei der Elektrolyse von Chromsäure.

Chem. Trade Journ. 83 (1928), Nr. 2165, S. 435. Notiz: Preußisch-Blau durch Elektrolyse.

India Rubber Journ. 76 (1928), Nr. 21, S. 7. Klein: Das elektrolytische Niederschlagen von Kautschuk. Lechner.

III. Zeitschriftenschau über Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. f. physik. Chemie 136 (1928), S. 419. E. Abel, H. Schmid und R. Babad: Kinetik der salpetrigen Säure. V. Kinetik der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxyd-Reaktion. VI. Gleichgewicht der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxyd-Reaktion im Zusammenhang mit deren Kinetik.

Digitized by Google

A 137 (1928), S. 63. E. Baur: Über einseitige und nichteinseitige Gleichgewichtseinstellung in der Literatur.

S. 201. L. Frommer und M. Polanyi: Über heterogene Elementarreaktionen. I. Einwirkung von Cl_2 auf Cu.

A 138 (1928), S. 268. E. H. Riesenfeld und H. J. Schumacher: Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken.

B 1 (1928), S. 192. N. Semenoff und G. Rjabinin: Die Oxydation des Schwefeldampfes bei niedrigen Drucken. [Theorie der Reaktionsketten].

S. 275. A. B. Sagulin: Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck. [Ist die Theorie von Semenow allgemein gültig?]

Annalen d. Physik 85 (1928), S. 717. H. O. Kneser: Über die Natur des aktiven Stickstoffs.

Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), S. 2610. G. L. Wendt und G. M. Evans: Das Gleichgewicht zwischen Wasserstoff-CO und Methan-CO_2 in der Korona-Entladung.

S. 3062. L. R. Herndon und E. Reid: Die Zersetzung von organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken.

Journ. Physical Chem. 32 (1928), S. 1488. N. W. Krase und B. Mackey: Neue N-Bindungs-Reaktionen bei hohen Temperaturen.

S. 1601, R. E. Burk: 6. Bericht über Kontaktkatalyse.

S. 1748. F. E. Germann: Chemische Reaktionen dritter Ordnung.

Nature 122 (1928), S. 771. J. Kaplan: Aktiver Stickstoff.

Journ. chim. phys. 25 (1928), S. 542. A. Berthoud und E. Berger: Kinetik der Einwirkung von Jod auf Kaliumnitrat in der Dunkelheit und im Licht.

S. 562. A. Berthoud und W. E. Berger: Induktion der Oxydation von Kaliumnitrit durch Jod mittels Natriumthiosulfat.

S. 568. A. Berthoud und W. E. Berger: Einwirkung von Jod auf phosphorige Säure und Natriumphosphat.

S. 580. R. Dubrisay: Betrachtungen über die thermodynamische Theorie der Katalyse.

B. Mechanismus von Katalysen.

Journ. Physical Chemistry 32 (1928), S. 1601. R. E. Burk: 6. Bericht über Kontaktkatalyse. Siehe auch Abteilung A.

Journ. Americ. Chem. Soc. 50 (1928), S. 2987. G. H. Latham: Die Dicke von absorbierten Dampffilmen. II.

Proceed Roy. Soc. A 121 (1928), S. 344. R. Chaplin: Die Sorption von Tetrachlorkohlenstoff bei tiefen Drucken durch aktivierte Kohlen. I. Teil. Apparat und Methode.

Nature 122 (1928), S. 828. F. R. Chaplin: Sorption von Tetrachlorkohlenstoff bei niedrigen Drucken [0,2 bis 0,0001 mm] an aktiver Kohle.

S. 826. G. J. Finch und J. G. Stimson: Elektrischer Zustand heißer Oberflächen während der Adsorption.

S. 681. W. A. Bangham und N. Fakhoury: Ausdehnung der Holzkohle bei Sorption von Gasen und Dämpfen.

Journ. Chem. Soc. 1928, S. 2705. K. M. Griffin. H. L. Richardson und P. W. Robertson: Adsorption und Konstitution: Adsorption organischer Säuren an Tierkohle.

Ind. Engin. Chem. 20 (1928), S. 933. T. B. Wayne. Einige Adsorptionseigenschaften von Knochenkohle.

Journ. chim. phys. 25 (1928), S. 501. V. Lombard: Experimentaluntersuchungen über Diffusion von Wasserstoff durch Nickel. Ref. in Phys. Ber. 1928, Nr. 22.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. angew. Chem. 41 (1928), S. 1247. M. Busch: Katalytische Hydrierung von organischen Halogenverbindungen.

Ztschr. physikal. Chem. 137 (1928), S. 131. M. Bodenstein: Monochloramin und Hydrazin. I. Die Zersetzung von Monochloramin in saurer Lösung.

Ztschr. Elektrochem. 34 (1928), S. 734. B. Neumann und E. Goebel: Die Wirksamkeit verschiedener Kontaktsubstanzen beim Schwefelsäurekontaktprozeß II.

Metallbörse 18 (1928), S. 2526 und S. 2583. R. Nitschmann: Der Einfluß von Methan auf die Ammoniaksynthese.

S. 2527. H. Rupe: Über die katalytische Reduktion von Nitrilen.

Chem. Umschau 35 (1928), S. 293. R. Bag: Die Wirkung der Luft auf die in der Fetthärtung verwandten Katalysatoren.

Proc. Roy. Soc. A 121 (1928), S. 141. P. C. Allen und C. N. Hinshelwood: Die katalytische Zersetzung von gasförmigem Acetaldehyt an der Oberfläche von verschiedenen Metallen.

Nature 122 (1928), S. 826. P. C. Allen und C. N. Hinshelwood: Katalytische Zersetzung von gasförmigem Acetaldehyd an der Oberfläche verschiedener Metalle.

Journ. Physical. Chemistry 32 (1927), S. 1601. R. E. Burk: 6. Bericht über Kontaktkatalyse. (Siehe auch Abteilung A.)

S. 1743. H. Storch: Verhalten von Zinkoxyd und Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren bei der Zersetzung und Synthese von Methanol.

Journ. Americ. Chem. Soc. 50 (1928), S. 2604. H. V. Tartar und K. K. Schaffer: Der Einfluß von Säuren und Basen auf die Verzögerer-Wirkung von Gelatine auf die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch kolloidales Platin.

Digitized by Google

S. 2872. L. H. Reyerson und L. E. Swearingen: Die katalytische Aktivität von metallisierten Silikagelen. V. Die Oxydation von Äthylen.

Journ. Chem. Soc. 1928, S. 2667. A. B. Goggs: Eine Untersuchung an Cer-Thoroxyd-Katalysatoren.

S. 2811. G. R. Clemo und R. Spence: Katalytische Herstellung von mehrkernigen Verbindungen.

Chem. Met. Eng. 35 (1928), S. 474. G. Fauser: Synthese konzentrierter Salpetersäure bei hohem Druck. Platin als Katalysator.

Compt. rend. 187 (1928), S. 917. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und M. Badoche: Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften des Arsens und seiner Verbindungen.

Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre. Von Dr.-Ing. **Albert Sulfrian.** 63 Abb. Verlag Encke, Stuttgart 1927.

Während sonst Neuerscheinungen des Büchermarktes oft artverwandte Vorläufer haben, an deren Maßstab ihre Vorzüge oder Unvollkommenheiten zu beurteilen sind, stellt das vorliegende Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre im vollsten Sinne des Wortes ein Novum dar, dessengleichen wir in unserer von Jahr zu Jahr in geometrischer Reihe anwachsenden Fachliteratur bisher noch nicht besessen haben. Zwar sind seit dem Kriege wohl im Zusammenhang mit dem Ausbau der wirtschaftswissenschaftlichen Ausbildung an Technischen Hochschulen und Universitäten viele Bestrebungen lebendig geworden, neben der theoretisch- und experimentell-wissenschaftlichen und der technologischen Unterweisung der Chemiestudierenden auch die technisch-wirtschaftliche zu pflegen, da ja doch wirtschaftliche Erwägungen die Tätigkeit des Chemikers in der Praxis vom ersten Tage seiner Anstellung an bestimmen. Erinnert sei nur an die zahlreichen Mitteilungen und Besprechungen in den einschlägigen Fachgruppen und im Organ des Vereins deutscher Chemiker.

Wenn daher Hochschulunterricht und Selbststudium in dieser Richtung immer eindringlicher empfohlen wurden, so fehlte Lehrenden und Lernenden bisher als Anhalt oder als Führer ein geeignetes Lehrbuch. Diese empfindliche Lücke wird von dem Buche Sulfrians mit einem Male in denkbar reichhaltiger, zweckmäßiger und interessanter Weise ausgefüllt. Und da dem Verfasser keinerlei Vorbilder vorschwebten, die einesteils sein Unternehmen erleichtern, ihn andererseits in seiner Darstellung beschweren konnten, so ist ein besonders eigenartiges, durch starken persönlichen Einschlag gekennzeichnetes Werk entstanden, für das ihm nicht allein Studierende der Chemie und der Wirtschaftswissenschaften, sondern auch in der Industrie stehende Chemiker und Volkswirte, und endlich Dozenten der chemischen Technologie Dank wissen werden.

Das Buch umfaßt so vieles, was bisher im analytischen oder technologischen Unterricht kaum oder nur stiefmütterlich bei verstreuten Gelegenheiten gestreift werden konnte; es schlägt die Brücke zwischen technischer und wirtschaftlicher Denkweise, deren beider Verschmelzung erst der Sinn alles technischen Schaffens ist, nämlich die Erstrebung eines größtmöglichen Nutzeffektes der Arbeit hinsichtlich der Stoffe, der technischen Energien, der Zeit (und damit in weiterem Zusammenhang der Kapitalverzinsung) und vor allem hinsichtlich der einen, nicht nach Kilowattstunden zu bemessenden Energieform, der menschlichen Arbeitskraft.

Die Beziehungen zwischen Chemie und Wirtschaft werden an Hand von vier großen Hauptgegenständen entwickelt. Der erste Teil des Buches behandelt die analytischen Laboratoriumsarbeiten in ihrer Aufgabenstellung und in ihrer zweckmäßigen Ausübung als Fragen der Wirtschaftlichkeit, der zweite Teil unter gleichem Gesichtspunkt die synthetische Laboratoriumsarbeit. Der dritte und umfangreichste Abschnitt befaßt sich mit den Laboratoriumsuntersuchungen im fabrikationstechnischen Maßstab, also mit dem wichtigen und gerade wirtschaftlich entscheidenden Schritt vom Kleinversuch zur betriebsmäßigen Durchführung. Das vierte Kapitel erörtert die praktische Betriebsarbeit.

Wenn das Buch nicht im ganzen so streng, klar und übersichtlich angelegt wäre, hätte stellenweise der große Zusammenhang unter der Fülle von belegenden Einzelheiten und Beispielen, unter der Vielheit interessanter Seitenblicke leicht verwischt werden können. Diese naheliegende Gefahr hat der Verfasser zumeist geschickt zu vermeiden gewußt, ob er nun hier oder da ausführlich auf Details analytischer Rechenweisen, auf die Organisation der chemischen Literatur, anf patentrechtliche oder sozialpolitische Fragen, auf Maschinen- und Apparatekonstruktionen oder auf Wahl und Bewertung der Energiequellen — um nur einiges aus seinem Programm herauszugreifen! — zu sprechen kommt.

Der Enckesche Verlag hat das neuartige und zu weiter Verbreitung berufene Lehrbuch in seinem Äußeren bestens ausgestattet. H. Menzel.

Handbuch der allgemeinen Chemie. Herausgegeben von **Paul Walden** und **Carl Drucker.** Band VI. Chemische Valenz- und Bindungslehre, von Fritz Ephraim. Mit 108 Abbildungen, 366 Seiten. Leipzig 1928. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Preis brosch. 31,— M., geb. 33,— M.

Die Tendenz des Buches kann nicht besser gekennzeichnet werden als durch eine Wiedergabe des Vorworts des Verfassers:

„Eine Darstellung der Valenzlehre zu geben, ist deshalb ein gewagtes Unterfangen, weil dieser Wissenszweig noch zu keinem sichtbaren Abschluß geführt hat; im Gegenteil ist der Kampf der Meinungen hier noch im vollen Gange und, wie man aus dem ungeheuren Anschwellen der Literatur über Valenzfragen gerade im letzten Jahrzehnt sieht, vielleicht in der Nähe seines Höhepunktes.

Ein Buch, das versuchen würde, nur den jetzigen Stand der Valenzlehre wiederzugeben, wäre daher wohl in kurzer Zeit unrettbar veraltet. Soll die Behandlung bleibenden Wert gewinnen, so ist dies nur möglich, wenn sie auf dem Boden der historischen Entwicklung der Valenzlehre ruht. Es wird dann jeder weitere Fortschritt als ein organisches Wachsen des durch die Entstehung logisch Verknüpften darstellen.

Dieser Weg ist hier eingeschlagen. Die vorliegende Schrift ist zwar nicht eine Geschichte der Valenzlehre — dazu nimmt schon die Gegenwart einen viel zu breiten Raum in ihr ein —, wohl aber eine Darstellung der Ergebnisse, die auf ihrer ursächlichen Entstehung und Entwicklung beruht. Auf diese Weise läßt sich auch eine gewisse Vollständigkeit in der Darlegung überwundener Standpunkte rechtfertigen, die hier erstrebenswert war, nicht nur weil das Buch ein „Handbuch" sein soll, sondern weil auf dem Gebiete der Valenzlehre mehr als auf jedem anderen festgestellt werden muß, daß sich die Wissenschaft „in Spiralen" entwickelt. Bei Durch-

Digitized by Google

sicht der älteren Literatur ist man erstaunt, wie selten ein neuer Gedanke wahrhaft original entstanden ist. Fast alles findet sich in Andeutungen oder selbst in klarer Form schon ausgesprochen, ehe es in der Hand eines anderen, durch geringe Umformung oder durch Erkennung seiner großen Bedeutung, zu einem offensichtlichen Fortschritt der Wissenschaft geführt hat. Zahlreich sind die Beispiele, daß der „überwundene Standpunkt" nachher wieder die Basis einer neuen Entwicklungsreihe gebildet hat, und darum ist wenigstens die Erwähnung des scheinbar Überlebten hier unerläßlich. Daß es sich nicht um eine Aufzählung ohne Kritik handeln darf, ist natürlich selbstverständlich; von Kritik wird im Folgenden reichlich Gebrauch gemacht werden, und diese wird es in erster Reihe sein, die dem Veraltungsprozeß unterworfen ist.

Wenn ich mich, auf Wunsch der Herausgeber, dazu entschlossen habe, trotz aller Bedenken die Darstellung der „Valenzlehre" in diesem Handbuche zu übernehmen, so war es weniger die Tatsache, daß mir dies Gebiet seit vielen Jahren bereits ein Arbeitsfeld gewesen ist, als das Gefühl, daß trotz des Wogens der Meinungen doch gerade jetzt eine gewisse Abklärung der Gedanken über Valenz möglich ist, daß jetzt eine Cäsur in der Entwicklung vorliegt. Die Tatsachen gaben mir insofern recht, als innerhalb der letzten zwei Jahre ein bedeutender numerischer Rückgang der Arbeiten über Valenz stattgefunden hat.

Es ist jetzt immerhin möglich festzustellen, daß es mehrere Arten von Valenz gibt und diese Arten gegeneinander abzugrenzen, nicht nur ihrer äußeren Erscheinung nach, sondern, was wichtiger ist, ihrer Ursache nach, wie ja überhaupt der Fortschritt der Valenzlehre in den letzten Jahren dadurch ermöglicht wurde, daß die Ursache der Valenz genauer erkannt wurde. Hierdurch erst konnte die Natur der Valenz enthüllt werden. Für die Natur der Neben-Valenz glaube ich dies in diesem Buche zum ersten Male getan zu haben, wiederum nicht etwa in völlig neuartiger Weise, sondern fußend auf älteren Ansichten und Arbeiten, aber doch so, daß die endgültige Darstellung jetzt überraschend einfach erscheint.

Erleichtert wurde mir die Arbeit dadurch, daß ich mich auf die Valenzverhältnisse im freien Molekül beschränken durfte und diejenigen, die zur Vereinigung der Moleküle im Kristall führt, übergehen konnte. Dieser Zweig der Valenzlehre wird nämlich im Rahmen dieses Handbuches von anderer sachkundiger Seite gesondert und ausführlich behandelt werden.

Auch von der Abfassung eines „speziellen Teiles" der Valenzlehre konnte ich Abstand nehmen und mich auf die theoretische Seite beschränken, weil die wichtigsten Kapitel der speziellen Valenzlehre, speziell der Koordinationsverbindungen, in den Büchern von A. Werner, P. Pfeiffer und R. Weinland bereits eine unübertreffliche Darstellung gefunden haben.

„Valenzlehre" kann man von recht verschiedenen Standpunkten aus schreiben. Die Extreme sind wohl die des präparativen Chemikers und des theorietischen Physikers. Ein mittlerer Standpunkt hat am meisten Aussicht, allen etwas zu bringen, birgt jedoch auch die meiste Gefahr, bei beiden Extremen anzustoßen. Daß es nicht möglich ist, nach allen Seiten hin zu befriedigen, ist mir völlig klar. Auch „Sachlichkeit", deren ich mich zu befleißigen bemüht habe, wird vor beidseitigen Bedenken nicht schützen, denn es handelt sich bei beiden Richtungen nicht nur um eine Verschiedenheit der Kenntnisse, sondern auch der wissenschaftlichen Veranlagung, ja des Charakters. Dennoch hoffe ich, jedem, der sich für Valenzfragen interessiert, wenigstens ein nützliches Hilfsmittel zum Eindringen in dieselbe übergeben zu haben, denn eine Darstellung ähnlich der vorliegenden gibt es vorläufig noch nicht. Das Eindringen der Elektronenlehre auch in die präparative, organische Chemie zeigt aber das Bedürfnis hierfür, und die Unmöglichkeit für den Organiker, einen Überblick über die modernen Anschauungen des Elektroneneinflusses auf die Verbindungsbildung ohne sehr langwieriges Literaturstudium zu erhalten, mag schon allein das vorliegende Buch rechtfertigen."

Der Inhalt des Buches gliedert sich in 14 Kapitel. 1. Die Erkenntnis des Valenzbegriffes. 2. Erweiterung des Valenzbegriffes, die Molekülvalenz. 3. Die Ursache der Valenz. Ältere Ansichten. 4. Valenzzersplitterung. 5. Anfänge der Elektronentheorie der Valenz. 6. Die Elektrovalenz und die polare Bindung. 7. Die unpolare Bindung und die Kovalenz. 8. Die induzierte Polarität und die halbpolare Bindung. 9. Der Wertigkeits-Wechsel. 10. Die Natur der Molekülvalenz I. Ältere Anschauungen und Elektronen-Verkettungstheorie. 11. Die Natur der Molekülvalenz II. Die Feldtheorie. 12. Die Valenzgrenzen. 13. Valenzerscheinungen auf nicht elektrostatischer Grundlage. 14. Physikalische Eigenschaften und Valenz.

Das Buch ist ein Meisterwerk und wird sicherlich die weiteste Verbreitung finden. E. M.

Electro-organic chemistry. By **C. J. Brockman**, Associate Professor of Chemistry, University of Georgia. New-York, John Wiley & Sons, Inc. London, Chapman & Hall, Limited 1926.

Es gibt wenig organische Stoffe, die, sofern sie sich in wäßrige Lösung bringen lassen, nicht durch die reduzierende und oxydierende Wirkung des elektrischen Stromes verändert werden. Dementsprechend ist auch die Literatur über die Elektrolyse organischer Verbindungen ungemein groß Wenn dieselbe auch zur Zeit in der Technik wenig Anwendung findet und nur hier und da zur präparativen Darstellung gewisser Stoffe ausgenutzt wird, so hat sie uns doch manchen wertvollen Aufschluß über die Natur elektrolytischer Reaktionen gebracht und ist dazu auch in der Zukunft berufen. Deshalb ist die vorliegende Monographie, die einen zusammenfassenden Überblick über das auf diesem Gebiete bisher Geleistete in kurzer, aber doch vollständiger und übersichtlicher Weise gibt, von großem Wert, zumal die letzten, von anderer Seite stammenden, den gleichen Gegenstand behandelnden Werke weit zurückliegen.

Der Verfasser ist eine Autorität auf diesem Gebiete. Hat er doch fast gleichzeitig eine Bibliography of electroorganic Chemistry, gemeinsam mit Max Knobel geschrieben, die vom National Research Council in Washington herausgegeben wurde und die in außerordentlich mühevoller Arbeit die gesamte Literatur bringt.

Der Inhalt des Buches ist der folgende:

In der Einleitung werden die Methoden und Apparate beschrieben, deren man sich bei elektrolytischen Untersuchungen bedient. Es folgt dann

I. Teil. Reaktionen an der Anode.

Einführung in die elektrolytische Oxydation.

Die Oxydation ionisierter Substanzen in 2 Kapiteln.

Die Oxydation nicht ionisierter Substanzen in 2 Kapiteln. Substitutionen.

2. Teil. Reaktionen an der Kathode.

Einführung in die elektrolytische Reduktion.

Die Reduktion aromatischer Nitrokörper in 4 Kapiteln.

Die Reduktion von Nitrokörpern usw.

Die Addition von Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen.

Die Reduktion der Carbonyl Gruppe.

Die Reduktion von Stoffen, die Arsen, Chlor, Schwefel, Quecksilber usw. enthalten.

Das Werk gewinnt durch die klare Darstellung auch der von den verschiedenen Seiten aufgestellten Theorien und durch eine wertvolle Kritik derselben und verdient, angelegentlichst empfohlen zu werden. E. M.

Digitized by Google

Tage der Technik, Tagesabreißkalender 1929. Von **F. M. Feldhaus** und **Gilbert Feldhaus.** Verlag von Otto Salle, Berlin W 57. Preis 5,— M.

Der bekannte Kalender von Feldhaus erscheint im achten Jahrgang und hat sich in steigendem Maße eingeführt. Jedes Blatt enthält neben einem Merkspruch Hinweise auf wichtige naturwissenschaftliche und technische Gedenktage und ist mit Bildern oder Skizzen versehen, die den verschiedensten Gebieten sowohl von Wissenschaft und Technik wie auch von Geschichte und Kunst entnommen sind.

Da auch Druck und Ausstattung vorzüglich sind, wird sich der Kalender sicher neue Freunde erwerben.

M. Geneuß.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNG UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Herbstversammlung der American-Electrochemical Society (A.E.S.).

Die Herbstversammlung wird auf Einladung der Pittsburger Bezirksgruppe der A.E.S. im Herbst 1929 in Pittsburg tagen.

Vorsitzender des Ortsausschusses ist Mr. Charles A. Styer von H. L. Cooper & Co.

Für die Pittsburger Tagung sind folgende Verhandlungsgegenstände in Vorschlag gebracht worden:

„Contribution of Electrochemistry to Aeronautics".

„Dialysis and Electro-Osmosis".

„Electrochemistry of the Vacuum Tube".

Weitere Vorschläge und Äußerungen von Mitgliedern werden entgegengenommen.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Dr. F. Scharf, Generalsekretär des Vereins Deutscher Chemiker, feierte am 15. November seinen 50. Geburtstag.

Verliehen wurde: Geh. Rat Prof. Dr. H. Wieland, Ordinarius für Chemie an der Universität München, der Nobelpreis in Chemie für das Jahr 1927, und Prof. Dr. A. Windaus, Ordinarius für Chemie an der Universität Göttingen, der Nobelpreis in Chemie für das Jahr 1928.

Prof. Dr. Plotnikow, Zagreb, beging am 5. Dezember seinen 50. Geburtstag.

Prof. Dr. A. Smekal, Wien, wurde zum o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Halle ernannt.

Priv.-Doz. Dr. K. L. Wolf, Königsberg i. Pr., wird im Wintersemester 1928/29 Vorlesungen über physikalische Chemie halten.

Geh. Rat Prof. Dr. Walther Nernst in Berlin und Prof. Hugo Junkers in Dessau wurden wegen ihrer Verdienste um die Aufhellung der Verbrennungsprobleme zu Ehrenmitgliedern der Brennkrafttechnischen Gesellschaft ernannt.

Ernannt wurde: Dr. phil. H. von Euler-Chelpin, Prof. der Biochemie an der Universität Stockholm, von der medizinischen Fakultät der Universität Kiel anläßlich der Einweihung der neuen Medizinischen Klinik wegen seiner Verdienste um die Biochemie der Fermente und Vitamine zum Ehrendoktor.

Geh. Rat Prof. Dr. A. Sommerfeld, München, feierte am 5. Dezember seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. Hans Meerwein in Königsberg hat unter Ablehnung seiner Berufung nach Leipzig den Ruf nach Marburg angenommen.

Am 14. September 1928 starb der Professor am Polytechnikum in Warschau, Dr. Jan Zawidski. Er hat sich besonders durch seine schönen Untersuchungen über die Dampfdrücke binärer Gemenge bekannt gemacht und Arbeiten auf dem Gebiete der Chemischen Kinetik veröffentlicht.

Dr. M. Centnerszwer, Prof. für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Riga, hat den Ruf als ord. Prof. der anorganischen Chemie am Polytechnikum in Warschau erhalten, hat aber den Ruf abgelehnt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Januar einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2339. Kramer, cand. chem. Richard, Kibnitz i. M., Langestr. 92; durch Ulich.

„ 2340. Proskauer, cand. chem. Erich, Leipzig C 1, Riebeckstr. 7a, III. l.; durch Drucker.

„ 2341. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vor-

Digitized by Google

mals Roeßler, Werk Knappsack, Kreis Köln; durch Bachmann.

Nr. 2342. Geiler, Dr. Johannes, Halle a. S., Am Steintor 22; durch Tubandt.

„ 2343. Neumann, cand. chem. Anne-Lise, Halle a. S., Kronprinzenstr. 19, I; durch Tubandt.

„ 2344. Lucke, cand. chem Theo, Weißenfels a. S., Friedrichstr. 4; durch Tubandt.

„ 2345. Baudouin, Max, Dessau, Askanische Str. 136; durch Tubandt.

„ 2346. Duckwitz, Dipl.-Ing. L., Freiberg i. Sa., Prüferstraße 2, II; durch Hüttenmännisches Institut der Sächs. Bergakademie (Prof. Schiffner).

„ 2347. Lathe, F. E., National Research Council, Ottawa, Canada (A.E.S.).

„ 2348. Kuhmann, August, 137-58the Str., Niagara Falls, N.Y. (A.E.S.).

„ 2349. Benner, R. C., The Carborundum Co., Niagara Falls, N.Y (A.E.S.).

„ 2350. de Geofroy, 8, Avenue des Tilleuls, Lausanne, Switzerland (A.E.S.).

„ 2351. McGlynn, Sister Amata, St. Mary-of the Woods College, St. Mary-of-The Woods, Indiana (A.E.S.).

„ 2352. Tower, Prof. O. F., Western Reserve University, Cleveland, Ohio (A.E.S.).

„ 2353. Tanberg, Dr. A. P., Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware (A.E.S.).

- 2354. Michael, Dr. Wilh., Ludwigshafen a. Rh., Austr. 27; durch Mittasch.

„ 2355. Gmelin, Dr. Paul, Chemiker, Mannheim, Trifelstraße 6; durch Mittasch.

„ 2356. Lecher, Prof. Dr. Hans, Leverkusen bei Köln, Friedr.-Weskottstr. 9, Leiter der Kautschuk-Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen; durch Bachmann.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2397. Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund, Aachener Str. 22.

„ 2398. Springemann, Dr. Wilhelm, Königsberg i. Pr., Beethovenstr. 50, II.

„ 2399. v. Brüning, Dr. Gustav, Höchst a. M., Schloß.

„ 2400. Generaldirektion der Staatl. Hütten- und Blaufarbenwerke, Freiberg i. Sa., Nonnengasse 22.

„ 2401. Durrer, Prof. Dr.-Ing., o. Prof. für Eisenhüttenkunde an der Techn. Hochschule Berlin, Charlottenburg 2, Berliner Str. 172.

„ 2402. Universitäts- und Stadtbibliothek, Abteilung 2, Köln, Claudiusstr. 1.

„ 2403. Ebert, Dr. Ludwig, a.o. Prof. für physikalische Chemie, Würzburg, Schellingstr. 21c.

„ 2404. Zindadze, stud. chem. Schalwa, Breslau 1, Alexanderstr. 13 hpt.

„ 2405. Lorenz, Dr. Lothar, Breslau, Parsevalstr. 22.

„ 2406. Wellm, cand. chem. Jonny, Königsberg i. Pr., Beethovenstr. 53.

Adressenänderungen.

Nr. 2144. Bjerrum, Prof. Dr. Niels, jetzt Kopenhagen V, Rolighedsvej 21; früher Vendersgade 28.

„ 1892. Petereit, Dr.-Ing. Alfred, jetzt Berlin-Pankow, Stubnitzstr. 15 bei Lehmann; früher Berlin, Böttgerstr. 14.

„ 2369. Weber, Dr. W. jetzt Geislingen a. d. Steige, Weilersteige 30; früher Stuttgart, Lenzhalde 31.

„ 1258. Prof. Dr. Freudenberg, jetzt Heidelberg, Akademiestr. 5; früher Chemisches Universitätslaboratorium Heidelberg.

Anläßlich seines 60. Geburtstages hat die Deutsche Bunsen-Gesellschaft an Herrn Geheimrat Professor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. d. Landw. E. h. Fritz Haber folgendes Glückwunschschreiben gesandt:

Herrn Geheimrat Professor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Dr. der Landwirtschaft E. h.

Fritz Haber,

dem vielseitigen und tiefgründigen chemischen Forscher und bewährten Lehrer;

dem Erfinder, der in unbeirrbarem Glauben an den Erfolg, die wissenschaftlichen Grundlagen für die synthetische Herstellung des Ammoniaks und damit für die segenspendende Großindustrie künstlicher Stickstoffdüngemittel schuf;

dem deutschen Mann, der mit Umsicht im Kriege seine ganze Kraft für die Beschaffung der notwendigen Rohstoffe einsetzte;

dem Freund aller Wissenschaften und seiner Jünger, der nach dem Kriege unermüdlich mitwirkte, die für die Erhaltung des akademischen Nachwuchses und die Pflege wissenschaftlicher Forschungsarbeit notwendigen Mittel zu beschaffen;

dem weitblickenden Organisator, der in Vorträgen und Schriften immer wieder, wie kaum ein anderer, die großen Zusammenhänge klarstellt, durch welche die Chemie mit ihren Nachbarwissenschaften, mit Wirtschaft und Politik, ja mit unserer ganzen Kultur verknüpft ist und der sich bemüht, auf Grund dieser Zusammenhänge neue Bahnen in die Zukunft zu weisen;

dem verdienstvollen langjährigen Mitglied unserer Gesellschaft und immer hilfsbereiten und liebenswürdigen Mitarbeiter und Freunde

wünscht zum sechzigsten Geburtstag eine lange Reihe weiterer froher Schaffensjahre

die Deutsche Bunsen-Gesellschaft
für angewandte physikalische Chemie e. V.

Der Erste Vorsitzende: A. Mittasch. Der Geschäftsführer: W. Bachmann.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. National Research Council of Japan. Japanese Journal of Physics, Transactions and Abstracts, Vol. V, No. 1.

Hieraus ist folgendes zu erwähnen:

a) Y. Ota and Y. Uchida, Studies on the Emission Band Apectrum of Chlorine.

b) Y. Uchida and Y. Ota, Studies on the Emission Band Spectrum of Bromine.

2. Bulletin of the Institute of physical and chemical Research. Vol. 7. No. 11:

a) Catalytic Oxidation of Naphthalene. By T. Kusama.

b) Adsorbing Power and Vapour Pressure of Adsorbed Water. by Acidic, Neutral, and Alkaline Earths. By H. Isobe.

c) Studies on Ammonium Sulphite and Bisulphite. Part. I. — On the Solubility and the Transition Point of Ammonium Sulphite. By F. Ishikawa and H. Murooka.

3. Zeitschrift für physikalisch-chemische Seifenforschung mit dem Beiblatt: Kolloidkosmetik. Wissenschaftliches Zentralorgan der unabhängigen Seifenindustrie. Herausgegeben von Dr. Zakarias, Prag.

Das Probeheft 5/6 des 1. Jahrgangs enthält folgende Originalabhandlungen:

L. Zakarias, Der Seifenschaum.

I. Herites, Die Gelatinierungsfähigkeit der Seifen.

Vl. Stanek und I. Vondrak, Studien über das Schäumen des Saftes bei der Saturation.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

FEB 27 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg

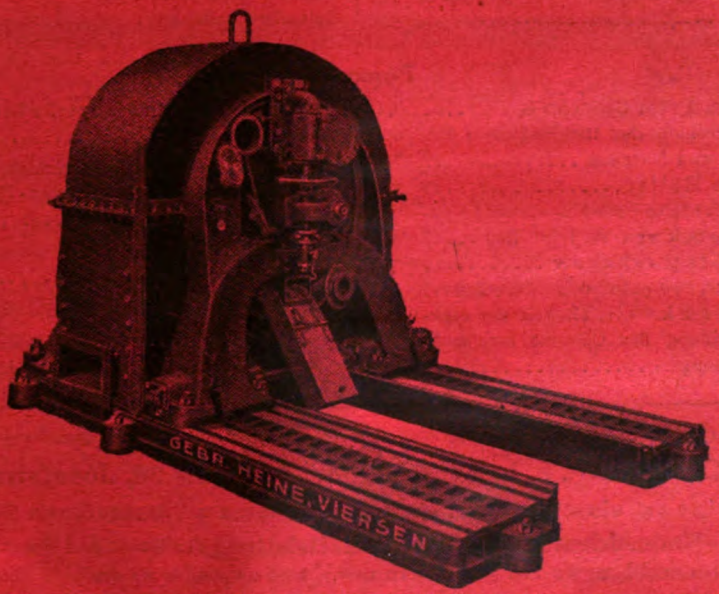
von

Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 2 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | Februar 1929 (S. 61—104)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Heine-Zentrifugen



Nr. 1438a. Zentrifuge für kontinuierlichen Betrieb mit hydraulischer oder mechanischer Selbstentleerung während des Laufes. Vorderer Lagerbock ausfahrbar. Inneres der Maschine bequem zugänglich

Gebr. Heine Viersen Rhld
Größte Zentrifugen-Fabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des zweiten Heftes

Hauptversammlung, 34., Ankündigung 61
Theodor Paul zum Gedächtnis. Von B. Bleyer 61
Über das System Eisen—Wasser. Von G. Schikorr 62
Über die Reaktionen zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser. Von G. Schikorr 65
Die elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin. Von J. G. Stscherbakow und D. M. Libina ... 70
Zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen. Von Erich Müller und Per Ekwall 84
Über den Durchgang des elektrischen Stroms durch eine Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe. Von Satyendra Ray 89
Über die experimentellen Grundlagen der Passivitätstheorie. Von W. J. Müller 93
Über die experimentellen Grundlagen der Passivitätstheorie. Zur voraufgehenden Arbeit von W. J. Müller. Von J. Hinnüber 95
Zur Berechnung der theoretischen Potentiale von Kalium und Natrium. Von P. Drossbach 95
Aktivator, Promotor oder Verstärker? Von A. Mittasch 96
Zeitschriftenschau 97
Bücherschau 100
Nachrichtenteil 103

Sachen

Aktivator, Promotor oder Verstärker, Mittasch ... 96
Bücherschau 100
Chrom, Theorie der elektrolytischen Abscheidung aus wäßrigen Chromsäurelösungen, E. Müller und Ekwall 84
Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe, Durchgang des elektrischen Stroms, Ray 89
Eisen, Reaktionen mit seinen Hydroxyden und Wasser, Schikorr 65
Eisen—Wasser, Das System, Schikorr 62
Hauptversammlung, 34., Ankündigung 61
Hydroxylamin, Elektrolytische Darstellung, Stscherbakow und Libina 70
Kalium, Berechnung des theoretischen Potentials, Drossbach 95
Nachrichtenteil 103
Natrium, Berechnung des theoretischen Potentials, Drossbach 95
Passivitätstheorie, experimentelle Grundlagen, Hinnüber 95
Passivitätstheorie, experimentelle Grundlagen, W. J. Müller 93
Paul, Theodor, Zum Gedächtnis von, Bleyer 61
Potentiale, Berechnung der theoretischen, von Kalium und Natrium, Drossbach 95
Promotor s. Aktivator
Quecksilberlampe, Cooper-Hewitt-, Durchgang des elektrischen Stroms, Ray 89
Verstärker s. Aktivator
Zeitschriftenschau 97

Personen

Bleyer, B., Theodor Paul zum Gedächtnis 61
Drossbach, P., Berechnung der theoretischen Potentiale von Kalium und Natrium 95
Ekwall, Per, s. Erich Müller 84
Hinnüber, J., Experimentelle Grundlagen der Passivitätstheorie. (Zur Arbeit von W. J. Müller) 95
Libina, D. M., s. J. G. Stscherbakow 70
Mittasch, A., Aktivator, Promotor oder Verstärker? 96
Müller, Erich, und Per Ekwall, Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen 84
Müller, W. J., Experimentelle Grundlagen der Passivitätstheorie 93
Ray, Satyendra, Durchgang des elektrischen Stroms durch eine Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 89
Schikorr, G., Reaktionen zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser 65
Schikorr, G., System Eisen—Wasser 62
Stscherbakow, J. G., und D. M. Libina, Elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin 70

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft,
z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Februar 1929. Nr. 2 (S. 61—104).

Hauptversammlung.

Die diesjährige 34. Hauptversammlung findet vom 9. bis 12. Mai 1929 in **Berlin** statt.

Als Hauptthema wurde gewählt:

„Heterogene Katalyse".

Vorbereitet von Herrn M. Polanyi, Berlin.

Anmeldungen zu Vorträgen werden rechtzeitig an die Geschäftsstelle erbeten. Die Vortragenden sind gehalten, spätestens 6 Wochen vor der Versammlung ein kurzes Referat ihres Vortrages einzureichen.

Zum Vortrag werden nur diejenigen Mitglieder zugelassen, die diese Bedingung erfüllt haben. Es ist wiederum beabsichtigt, diese Referate im Druck sämtlichen Teilnehmern an der Hauptversammlung vorher zuzustellen, damit dieselben über den Inhalt der einzelnen Vorträge unterrichtet sind.

Es ist erwünscht, daß auch nicht besonders aufgeforderte Herren zu dem Hauptverhandlungsthema in den anschließenden Vorträgen sprechen.

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

THEODOR PAUL ZUM GEDÄCHTNIS.

13. Februar 1862 bis 30. September 1928.

Unter den Wirkungen eines langen und schweren Leidens, trotzdem aber unerwartet auch für Näherstehende und zu früh für sein großes Tätigkeitsfeld, ist am 30. September 1928 in München der ordentliche Professor für Pharmazie und angewandte Chemie, Vorstand des Pharmazeutischen Instituts und des Laboratoriums für angewandte Chemie an der Universität München, Direktor der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, o. Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Geheimer Regierungsrat, Obermedizinalrat Dr. phil., Dr. med., Dr.-Ing. e. h. Theodor Paul verschieden.

Mit ihm verlieren vor allem die Pharmazie und die Lebensmittelchemie, in denen er besonders die Anwendungsgebiete der Chemie pflegte, einen ihrer berufenen und markanten Führer und Lehrer. Schon sein mit aller Sorgfalt und zähem Beharren ausgebauter, trotz aller Vielseitigkeit gründlich erfaßter Ausbildungsgang — Paul besaß die Approbationen als Apotheker, Nahrungsmittelchemiker und Arzt —, läßt seine Entwicklungslinie als Lehrer und Forscher erkennen. Entscheidend war sein Entschluß, nach Abschluß seiner pharmazeutischen Studien in Leipzig und nach erfolgter Promotion in den Kreis Wilhelm Ostwalds zu treten, wo er in die Bahnen der physikalischen Chemie gelenkt wurde, aus der er zeitlebens reiche Anregung empfing. Nach mehrjähriger Assistentenzeit an den Instituten Ostwalds und Beckmanns und nach erfolgter Habilitation (1894) folgte Paul einem Rufe nach Tübingen. Seine schon damals zutage getretene Fähigkeit, in weitblickender Weise Richtungen anzugeben, seine grundsätzlich neuartigen, vom Geiste der physikalischen Chemie belebten Forschungsarbeiten über die Wirkungsweise von chemischen Desinfektionsmitteln u. a. gaben Veranlassung, den jungen Hochschullehrer zum Leiter der neugegründeten natur-

Digitized by Google

wissenschaftlichen Forschungsabteilung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes nach Berlin zu berufen (1902). An dieser Stelle kamen seine Gaben richtig zur Entfaltung. Sein ausgesprochenes Organisationstalent, die scharfe Erfassung von Zusammenhängen und sein auf praktische Ziele gerichtetes wissenschaftliches Streben eröffneten ihm weite Gebiete, in die er die fruchtbare Idee physikalisch-chemischer Betrachtungsweise mit Erfolg hineintrug und heimisch machte. Und als dann im Jahre 1905 Paul als Nachfolger Hilgers an der Münchener Universität wieder zum akademischen Lehrberuf zurückkehrte, bot sich ihm, dem reifen Manne mit wohlgesicherten und vertieften Kenntnissen und Erfahrungen, ein großes Feld, und er war sich dessen bewußt. Wir alle, die zu der damaligen Zeit mit Spannung auf den neuen Lehrer warteten, erinnern uns mit Freude, welche starke Wirkungen gleich zu Anfang von Paul ausgingen. Begeistert und zugleich begeisternd trat er vor seine Studenten, und seine von echter Freude zur Wissenschaft getragene Lehrtätigkeit war und blieb anregend, bis ihn die letzten leiderfüllten Jahre zu einer Zurückhaltung zwangen.

Die Tradition seines Münchener Lehrstuhls, die Lebensmittelchemie, fand in ihm einen Wahrer im besten Sinne des Wortes. Er gab ihr neue Anregungen durch ihre Verknüpfung mit der physikalisch-chemischen Lehre. Die Fortschritte auf dem Gebiete der Weinchemie, die Begriffsbestimmung des „Säuregrades des Weines", des Säurerückganges bei der Weingärung, die Aufklärungen über den Bindungszustand der schwefligen Säure und der organischen Säuren im Wein, der Kohlensäure im Wasser, die Darstellung der Analysenergebnisse von Wässern, die Entsäuerung des Weines, die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Wasserstoffionen-Konzentration und saurem Geschmack, die Auswertung künstlicher und natürlicher Süßstoffe — um nur einiges hervorzuheben — sind Ergebnisse Paulscher Forschungsrichtung. Es war nicht immer ganz leicht, derartig „neue" Anschauungen und Methoden gegen die ältere Fachrichtung durchzusetzen; sie gehören aber jetzt zu dem sicheren Besitzstande der Lebensmittelchemie, die ja auch wie alle Zweige der angewandten Chemie immer mehr und mit steigendem Erfolge bemüht ist, sich alle wissenschaftlichen Errungenschaften zunutze zu machen.

Eine große Belastung bedeutete für Paul die beratende Mitarbeiterschaft an zahlreichen Körperschaften, wie Reichsgesundheitsrat, Bayr. Obermedizinalausschuß, Münchener Gesundheitsrat, Medizinalkomitee, Weinforschungsausschuß u. a., wo man seine Erfahrung und seine von großem Pflichtgefühl erfüllte Tätigkeit wohl zu schätzen wußte. Neben seiner umfangreichen Lehrtätigkeit mußte er viel Zeit diesen Nebenämtern widmen, die er, sehr gegen seinen Willen, der freien Forschertätigkeit entziehen mußte. Er hat aber immer noch Zeit gefunden, auf seine Mitarbeiter anregend einzuwirken, so daß neben seinen eigenen Arbeiten eine große Reihe von Institutsarbeiten in der Folge der Jahre entstand. Wenn auch hier an dieser Stelle seines Wirkens für die Pharmazie nicht ausführlicher gedacht wird, so ist es doch deshalb nicht geringer. Es braucht nur auf seine umfassende Tätigkeit bei der Bearbeitung der 5. und 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches hingewiesen zu werden, auf seine Sorge für das wichtige Fortbildungswesen für praktische Apotheker, auf seine Bemühungen wegen Normung der Arzneimittel und seinen standhaften Kampf für die Erhaltung der Apothekenlaboratorien. Für alle Fragen der Pharmazie und des Apothekerstandes hatte er einen offenen Sinn; es lag ihm die Erhaltung und Weiterführung des wissenschaftlichen Apothekerstandes sehr am Herzen.

Alle, die ihm näher standen, möchten das Bild Pauls, das ihn als Lehrer, Forscher und Berater zeigt, nicht als vollständig gelten lassen, würde man in ihm nicht auch den Menschen würdigen. In jüngeren Jahren neben aller Pflichterfüllung, Schaffensdrang und Arbeitsfreudigkeit von Lebensbejahung erfüllt, näherte er sich allen seinen Mitarbeitern und Studierenden mit menschlicher Freundlichkeit, und er hatte für alle einen von praktischer Lebenserfahrung getragenen Rat. In späteren Jahren durch Krieg, Kriegsfolgen und aufkeimende Krankheit in seiner Jovialität in begreiflicher Weise herabgestimmt, hat er sich keinem, der zu ihm kam, versagt und hat zuletzt in heroischem Dulden sein schweres Leiden getragen.

Weihenstephan, 26. November 1928.

B. Bleyer.

ÜBER DAS SYSTEM EISEN-WASSER.

Von *G. Schikorr.*

(Aus der Abteilung für anorganische Chemie des Staatlichen Material-Prüfungsamtes Berlin-Dahlem.)

A. Theoretische Grundlagen.

Die Theorie sagt bekanntlich folgendes über die Einwirkung von Wasser auf ein Metall aus[1]):

Das Metall sendet infolge seines elektrolytischen Lösungsdruckes Ionen in Lösung, wobei sich am Metall äquivalente Mengen Wasserstoff abscheiden, die die Entstehung einer Wasserstoffelektrode bewirken. Die Metallionenkonzentration der Lösung wächst; infolgedessen wird das Potential Metall/Me-

[1]) Foerster, Elektrochemie S. 196 (1923). Heyn und Bauer, Mitteilg. d. kgl. Materialprüfungsamtes 28, 63 (1910).

Digitized by Google

tallion edler. Die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung hingegen fällt, und somit wird das Potential der Wasserstoffelektrode unedler. Wenn die beiden Potentiale gleich werden, muß Stillstand des Vorganges stattfinden. Nun setzt das Löslichkeitsprodukt des Metallhydroxyds der Veränderung der Metallionenkonzentration und der Wasserstoffionenkonzentration Grenzen, die auch Grenzwerte der Potentiale bewirken. Diese Grenzwerte liegen beim Zink und noch unedleren Metallen so, daß bei Atmosphärendruck die Potentiale der Metallelektrode und der Wasserstoffelektrode sich nicht erreichen können. Infolgedessen kommt auch bei Atmosphärendruck die Einwirkung von Wasser auf diese Metalle nicht zum Stillstand, wenn nicht noch weitere Umstände dazutreten.

Das unedelste Metall der Spannungsreihe, bei dem theoretisch Gleichgewicht bei Atmosphärendruck eintreten kann, ist das Eisen, womit man erklärt, daß bei Luftausschluß Eisen von Wasser jahrelang unangegriffen bleibt.

Hieran anschließend läßt sich sagen: Da das Wasserstoffpotential mit sinkendem Außendruck edler wird, muß es einen Druck von etwas weniger als 760 mm geben, bei dem die Grenzpotentiale gerade zusammenfallen, unterhalb dessen also die Reaktion Eisen—Wasser nicht zum Stillstand kommen kann.

Dieser Druck läßt sich leicht errechnen. Das Potential des Eisens gegen eine gesättigte Lösung von $Fe(OH)_2$ ist $\varepsilon_{Fe} = -0{,}54$ V [1]).

Da für das Potential einer Wasserstoffelektrode die Formel gilt

$$\varepsilon_H = -0{,}029 \cdot \log \frac{P_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2},$$

so ist einfach zu berechnen, für welchen Wasserstoffgasdruck P_{H_2} die Gleichung erfüllt ist

$$-0{,}029 \cdot \log \frac{P_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2} = -0{,}54.$$

$[H^{\cdot}]$ ist hierin die Wasserstoffionenkonzentration einer gesättigten Ferrohydroxydlösung. Für 18° ist $[H^{\cdot}] = 2{,}5 \cdot 10^{-10}$ [2]).

Es wird

$$\log P_{H_2} = \frac{0{,}54}{0{,}029} + 2 \log (2{,}5 \cdot 10^{-10}) = -0{,}6$$

$$P_{H_2} = 0{,}25 \text{ at} = 190 \text{ mm Hg}.$$

Da $\log P_{H_2}$ als Differenz zweier nicht sehr verschiedener Zahlen auftritt, ist der Wert von P_{H_2} bei der Ungenauigkeit der bekannten Zahlen sehr ungenau. (ε_{Fe} braucht nur um 0,01 V größer zu sein, um einen etwa doppelt so großen Wert für P_{H_2} zu ergeben.) Notwendig ist also die experimentelle Bestimmung von P_{H_2}, die dann auch Rückschlüsse auf die Werte des Eisenpotentials und des Löslichkeitsproduktes des Ferrohydroxydes zuließe.

B. Experimentelle Ergebnisse.

Für die Versuche wurden rost- und ölfreie Eisenspäne verwandt, wie man sie für die Eisenanalyse aus größeren Stücken heraushobelt. Sie hatten etwa die Form von Hohlzylindern mit einem Radius von 2 mm und einer Höhe von 3 mm. Ein Span wog durchschnittlich 50 mg. Im Innern waren die Späne stark zerklüftet und boten somit eine große Oberfläche. Die chemische Zusammensetzung der Späne war 0,18% C; 0,24% Si; 0,44% Mn; 0,01% P; 0,03% S; 0,04% Cu; 0,07% Ni; 0,13% Cr; 0,024% As; 98,8% Fe (als Rest berechnet)[1]).

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. In dem Kolben *A* befand sich eine bestimmte Menge Eisenspäne. Er wurde mehrmals abwechselnd über *B* mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und über *C* mit Wasserstoff gefüllt. Dann wurde über *D* luftfreies Wasser in den Kolben gelassen[2]), so daß die Späne bedeckt waren, noch eine halbe Stunde evakuiert und schließlich bei *E* abgeschmolzen. Das Ansatzrohr *F* war kapillar und 800 mm lang. Es hatte bei *G* eine feine Spitze, die jetzt unter Quecksilber abgebrochen wurde. Das emporsteigende Quecksilber bot dann eine bequeme Meßmöglichkeit des im Kolben herrschenden Druckes. Die Tabelle 1 zeigt die Versuchsergebnisse. (Der angegebene Druck wurde aus dem abgelesenen durch Abzug der Wasserdampftension und Umrechnung auf 20° erhalten.)

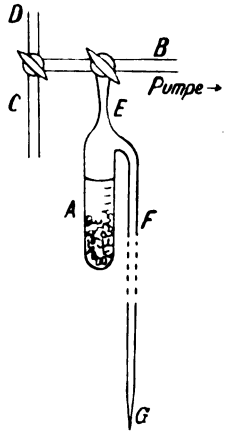


Fig. 1.

Aus nachstehenden Versuchen geht hervor, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit anfangs sehr gering ist, dann wächst und schließlich wieder abnimmt ohne daß jedoch der Anschein entsteht, als ob die Entwicklung unter 760 mm Druck aufhören werde. Äußerlich ist auf den Spänen ein schwarzer Anflug entstanden, der auf Entstehung von Fe_3O_4 hindeutet [3]).

[1]) Dieser Wert ist der von Foerster angegebene. Nach Palmaer (Korros. u. Metallschutz, 2, 1 (1926) liegt er bei 0,57 V. Nach den Anschauungen von Evans (Korrosion of Metals S. 31 [1926]) müßte das Potential erheblich edler sein.

[2]) Zur Löslichkeit des $Fe(OH)_2$ siehe Whitman, Russell u. Davis, Journ. Am. Chem. Soc. 47 363 (1925).

[1]) Von Versuchen mit Ferrum reductum wurde abgesehen, da dieses bei Atmosphärendruck H_2 entwickelt (Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem. 572 (1900) was mit dem Oxydgehalt des Fe red. in Zusammenhang gebracht wurde. Vgl. dazu die folgende Arbeit.

[2]) Die Befreiung des Wassers und des Wasserstoffs von Luft geschah wie bei E. Deiß u. G. Schikorr, Ztschr. anorg. Chem. 172, 34 (1928).

[3]) Ein Umstand, der für die Gasentwicklungsgeschwindigkeit von Bedeutung sein mag und bei diesen

Digitized by Google

Tabelle 1.

Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Wasser auf Eisenspäne bei Drucken unter 1 at.

a			b		c	
20 g Späne Etwa 15 cm³ Gasraum.			20 g Späne Etwa 10 cm³ Gasraum		35 g [1]) chromhaltige Späne Gasraum 3 cm³	
Zeit in Tagen	Temperat. b. Ablesen	Druck mm Hg	Zeit in Tagen	Druck	Zeit	Druck
0	20	8	0	8	0	14
3	17	15	3	13	6	19
6	17	28	11	24	9	26
13	19	70	16	32	12	36
18	20	118	21	48	15	59
23	21	163	32	76	23	86
30	20	240	63	181	45	156
36	18	292	83	353	76	277
43	20	347	91	407	97	390
48	19	388	98	471	111	454
51	20	414	109	555	122	503
60	19	466	119	695	161	653
82	18	550	127	744	174	670
113	17	633	131	748	285	743
133	21	704				
142	21	728				
148	20	748				

Man könnte nun den Umstand, daß der theoretisch verlangte Grenzdruck nicht erreicht wird, zunächst darauf zurückzuführen suchen, daß dieser Druck infolge der Ungenauigkeit der bekannten Werte als zu tief berechnet wurde und in Wirklichkeit in nächster Nähe von 760 mm liegt. Der folgende Versuch zeigt jedoch, daß auch das nicht der Fall ist: Der in Fig. 2 dargestellte Kolben enthielt 50 g Eisenspäne und war im übrigen vollkommen mit Wasser gefüllt. Das kapillare Ansatzrohr diente als Manometer und enthielt im inneren Schenkel Quecksilber. Der äußere Schenkel war oben zugeschmolzen und enthielt Luft. Aus der Zusammenpressung dieser Luftsäule konnte man auf den im Innern des Kolbens herrschenden Druck schließen. Vor den Messungen stand der Kolben 1 Stunde lang in Wasser von 20°. Das Ergebnis enthält Tabelle 2.

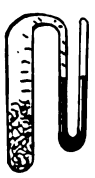


Fig. 2.

Tabelle 2.

Wasserstoffentwicklung aus Eisen und Wasser bei Drucken über 760 mm

Zeit in Tagen:	0	24	39	79	104	120	156	263
Druck in Atm.:	1	1,2	1,5	2,3	2,7	3,4	4,0	5,8

Die in diesem Versuch erreichten hohen Drucke machten es wahrscheinlich, daß die untersuchte Wasserstoffentwicklung andere Ursachen hat als die bisher betrachteten.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Foerster, dem ich auch an dieser Stelle für seine Anteilnahme an meinen Versuchen herzlich danke, machte mich auf unveröffentlichte Versuche von R. Goldberg [1]) aufmerksam, nach denen Ferrohydroxyd aus Wasser bei 200° im Autoklaven Wasserstoff freimacht, indem es selbst zu Fe_3O_4 oxydiert wird. Nun ist zwar Ferrohydroxyd unter Wasser bei gewöhnlichen Umständen durchaus beständig. Es kann sich aber anscheinend bei seiner Entstehung zersetzen, wenn man es aus verdünnter Lösung von Ferrochlorid fällt wie im folgenden Versuch: Es wurde bei völligem Ausschluß von Sauerstoff Ammoniak zu gleicher Zeit in zwei Kölbchen eingeleitet, von denen der eine konzentrierte, der andere $\frac{n}{100}$-Eisenchlorürlösung enthielt. Aus der konzentrierten Lösung fiel das Ferrohydroxyd rein weiß, aus der verdünnten hellgraugrün [2]).

Auf eine Zersetzung des Ferrohydroxyds und Bildung von Fe_3O_4 deutet ja auch der schwarze Anflug hin, den die Eisenspäne bei den Versuchen im Laufe der Zeit erhalten. Im vorliegenden Falle scheint die Zersetzung durch das metallische Eisen und die entstandenen Eisenoxyde beschleunigt zu werden.

Eine gute Bestätigung der Annahme, daß die untersuchte Wasserstoffentwicklung auf Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd zurückzuführen ist, bilden die Versuche von W. Traube und W. Lange [3]), die eine Ferrohydroxydaufschlämmung mit Palladiummohr erhitzten und dabei eine Wasserstoffentwicklung feststellten, die der Bildung von Fe_3O_4 entsprach.

In Anlehnung an diesen Versuch wurde ein 50 cm³ fassendes Meßgefäß von der in Fig. 3 dargestellten Form mit 20 g Eisenspänen, 2 Millimol Ferrohydroxyd (als Sol) und luftfreiem Wasser gefüllt. (Das kapillare Ansatzrohr enthielt Wasser, das das Innere des Kolbens genügend vor Sauerstoffzutritt schützte.) Das Sol flockte im Laufe von 2 Tagen aus. Nach 3 Tagen begann eine

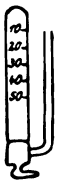


Fig. 3.

Versuchen keine Berücksichtigung fand, ist die Wasserlöslichkeit des verwendeten Glases. Für die Berechnung des Gleichgewichtsdruckes aber ist sie gleichgültig. Denn das gelöste Alkali verringert zwar die H-Ionenkonzentration. Gleichzeitig aber wird auch die Ferroionenkonzentration geringer und zwar derartig, daß die Potentialunterschiede $\varepsilon_{Fe} - \varepsilon_H$ nicht verändert werden.

[1]) Zusammensetzung: 1,74% Cr; 0,2% Si; 0,35% Mn; 0,11% Ni; 0,18% Cu. Dieser Versuch zeigt, daß chromhaltiges Eisen, das ja dem Rosten größeren Widerstand entgegensetzt, auch langsamer Wasserstoff entwickelt.

[1]) Dissertation Dresden 1914. Siehe auch E. Müller, Das Eisen S. 199 (1917).

[2]) Diese Verfärbung ist auf keinen Fall darauf zurückzuführen, daß etwa das Wasser, mit dem die Ferrohydroxydlösung verdünnt wurde, Sauerstoff gelöst enthielt. — Es mag hier noch erwähnt werden, daß es bei dem von Deiss und Schikorr angegebenen Verfahren (a. a. O.) nie gelang, völlig weißes Ferrohydroxyd durch Fällung mit Alkalilauge darzustellen, obgleich die Lauge so sauerstofffrei war, daß sie ein mit Hilfe von Ammoniak hergestelltes rein weißes Ferrohydroxydsol wohl ausflockte, aber nicht im geringsten färbte.

[3]) W. Traube und W. Lange, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 58, 2773 (1925).

Digitized by Google

Gasentwicklung, die ziemlich stetig 0,8 cm^3 Gas täglich hervorbrachte. Eine Beendigung der Entwicklung war nach den im Vorhergehenden geschilderten Versuchen nicht zu erwarten. (Vgl. dazu die folgende Arbeit.)

Platin beschleunigt die Entwickelung um etwa 30%. Mit der Überspannung scheint also kein Zusammenhang zu bestehen.

Wenn die dargelegten Anschauungen über die Entwicklung des Wasserstoffs bei Einwirkung von Eisen auf Wasser richtig sind, müßte ein Metall, das nur eine Wertigkeit hat, im übrigen aber ähnlich edel wie das Eisen ist, von einem bestimmten Druck an keinen Wasserstoff mehr entwickeln. Ein solches Element ist das Kadmium. Beim Kadmium, das in Form von Spänen ähnlich wie das Eisen in Versuchen auf S. 63 auf Gasentwicklung untersucht wurde, konnte aber gar keine Wasserstoffbildung beobachtet werden. Drei Monate lang herrschte in dem Versuchsgefäß unverändert ein Druck von 77 mm. Hier mag die Überspannung eine Rolle spielen.

In der folgenden Arbeit wird der Einfluß der Eisenoxyde auf die Reaktionen zwischen Eisen und Wasser behandelt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde aus elektrochemischen Daten ein Druck berechnet, von dem an sich bei der Einwirkung von Eisen auf Wasser kein Wasserstoff mehr entwickeln dürfte, wenn hierfür nur gewisse elektrochemische Vorgänge maßgebend wären.

2. Durch Versuche wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Eisen auf Wasser sich weit höhere Drucke bilden können.

3. Es wurden bekannte und neue Versuche angeführt, die dafür sprechen, daß diese Wasserstoffentwicklung auf Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd zurückzuführen ist.

(Eingegangen 1. Dezember 1928.)

ÜBER DIE REAKTIONEN ZWISCHEN EISEN, SEINEN HYDROXYDEN UND WASSER

Von *G. Schikorr.*

(Aus der Abteilung für anorganische Chemie des Staatlichen Material-Prüfungsamtes Berlin-Dahlem.)

A. Bei Einwirkung von Wasser und Fe_2O_3 auf Eisen entwickelt sich H_2.

Die chemischen Reaktionen zwischen Eisen, seinen Oxyden und Wasser sind bei den vorwiegend elektrochemischen Untersuchungen des Rostvorganges in der letzten Zeit stark vernachlässigt worden. So ist ein alter Versuch von Preuß[1]) ganz in Vergessenheit geraten, ohne daß er eine befriedigende Erklärung gefunden hätte.

Preuß kochte gepulvertes Eisen mit einer Aufschlämmung von Ferrioxyd in Wasser. Das braune Oxyd ging nach einiger Zeit in ein schwarzes Pulver über, und es entwickelte sich Wasserstoff. Preuß nahm nun an, daß das Eisen das Ferrioxyd zu Ferrooxyd reduziert habe, wobei es selbst ebenfalls in Ferrooxyd übergegangen sei. Die Wasserstoffentwicklung schien ihm mit den sauren Eigenschaften des Ferrioxyds in Zusammenhang zu stehen.

Wöhler[2]) bestätigte Preuß' Versuchsergebnisse. Das schwarze Pulver hielt er jedoch für Fe_3O_4; seine Anschauung über den Reaktionsverlauf kann man etwa durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$Fe + 2\,FeOOH = Fe_3O_4 + H_2.$$

Die Wirkung des festen Ferrioxyds als Säure erschien ihm ebenso wie Preuß sonderbar, zumal einerseits Ferrioxyd auf Zink, andererseits Cr_2O_3 und Al_2O_3 auf metallisches Eisen nicht einwirkten. Analytische Angaben fehlen in beiden Arbeiten.

Man hat später diese Erscheinungen im Zusammenhang mit der Verschärfung des Rostangriffs durch Gegenwart von Rost gebracht[1]). Der Versuch von Preuß geriet dann in Vergessenheit, so daß er z. B. in einer Arbeit von Stumper[2]), die auf den Zusammenhang zwischen Wasserstoffentwicklung beim Rosten und Ferrooxydgehalt des Rostes aufmerksam macht, nicht erwähnt wird.

Da auch Beziehungen zu der vorangehenden Arbeit[3]) wahrscheinlich waren, wurde das Thema von neuem aufgenommen.

B. Die H_2-Entwicklung ist nicht auf Säurewirkung des Fe_2O_3 auf Fe zurückzuführen.

Die Richtigkeit der Wöhlerschen Erklärung, daß Fe_2O_3 wie eine Säure auf das Eisen wirke, wird schon dadurch in Frage gestellt, daß man an kompaktem verrostetem Eisen bei Einwirkung von Wasser unter Luftausschluß im allgemeinen nur Schwärzung, aber keine Wasserstoffentwicklung beobachtet.

Andererseits aber kann sich bei großen Eisenoberflächen viel mehr Wasserstoff bilden, als es der Gleichung $2\,FeOOH + Fe = Fe_3O_4 + H_2$ entspricht, wie der folgende Versuch zeigt:

Versuch 1.

Das in Fig. 3 der vorigen Arbeit abgebildete Gefäß wurde mit 20 g Eisenspänen und 4 cm^3

[1]) Preuß, Ann. 26, 96 (1838).
[2]) Wöhler, Ann. 28, 92 (1839).
[1]) O. Dammer, Handb. d. anorgan. Chem. Bd. III, 299, (1893).
[2]) R. Stumper, Korrosion u. Metallschutz 3, 169 (1927).
[3]) Dieses Heft S. 62.

Digitized by Google

eines 0,074 molaren FeOOH-Sols[1]) beschickt, mit luftfreiem Wasser aufgefüllt und unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Dabei traten die folgenden Erscheinungen auf: Im Laufe von zwei Tagen flockte ein Teil des Sols aus und setzte sich auf dem Eisen zu einem schwarzen Pulver um. Der kolloid bleibende Teil hingegen nahm eine schön smaragdgrüne Färbung an. Am dritten Tage begann die Gasentwicklung, die dann etwa 50 Tage lang ziemlich gleichmäßig 0,5 cm^3 Gas täglich ergab. Das grüngefärbte Sol war etwa 30 Tage lang beständig. Ein Parallelversuch zeigte, daß 20 g Späne ohne FeOOH-Zusatz täglich mit Wasser 0,05 bis 0,1 cm^3 Wasserstoff entwickelten[2]).

FeOOH beschleunigt also die Gasentwicklung erheblich. Von irgendwelchen stöchiometrischen Verhältnissen aber, die auftreten müßten, wenn das FeOOH wie eine Säure wirkte, kann keine Rede sein. Die verwendeten 0,6 Millimol FeOOH hätten 6,7 cm^3 Gas entwickeln können, während 20 cm^3 entstehen, ohne daß auch nur eine Verlangsamung der Entwicklung auftritt. Es macht also durchaus den Eindruck, als ob die Schwarzfärbung des Oxydes und die Wasserstoffentwicklung auf zwei verschiedene Reaktionen zurückzuführen sind.

C. Das schwarze Oxyd wird durch Reduktion des FeOOH gebildet.

Der Umstand, daß die Schwärzung des FeOOH ohne Gasentwicklung auftreten kann, spricht für die Erklärung Preuß', der den Grund der Schwärzung in einer Reduktion des FeOOH sah. Die Frage ist aber, ob die Reduktion bis zum FeO oder nur bis zum Fe_3O_4 fortschreitet. Es scheint so, als ob die Reduktionsstufe von den näheren Umständen abhängt, wie ja auch bei der Oxydation von Ferrohydroxyd die Oxydationsstufe von den Bedingungen abhängt[3]).

Das tiefschwarze Pulver, das Preuß erhielt, ist wohl im wesentlichen als Fe_3O_4 anzusprechen. Bei den folgenden eigenen Versuchen wurde das FeOOH nicht ganz bis zu Fe_3O_4 reduziert.

Versuch 2.

Trockene, stark verrostete Eisenspäne wurden destilliertem Wasser 3 Monate lang bei Luftausschluß ausgesetzt, wobei sich Wasserstoff entwickelte und der Rost schwarz wurde. Die jodometrische Eisenbestimmung in dem abgeschlämmten schwarzen Rost ergab das Verhältnis $\frac{\text{Ferrieisen}}{\text{Ferroeisen}} = 3{,}0$, was einem Gehalt von 75% Fe_3O_4 entspricht. (Für reines Fe_3O_4 würde sich das Verhältnis 2 berechnen).

Versuch 3.

15 m eines 0,5 mm starken Eisendrahtes wurden mit 25 cm^3 eines 1,7%igen FeOOH-Sols und Wasser unter weitgehendem Luftausschluß 10 Stunden der Wasserbadtemperatur ausgesetzt. Für das entstandene schwarze Pulver ergab die Analyse $\frac{\text{Ferrieisen}}{\text{Ferroeisen}} = 2{,}4$. Bei einer Wiederholung wurde das Verhältnis 3,0 ermittelt.

Für weitergehende Reduktion hingegen spricht die Grünfärbung des FeOOH-Sols bei dem Versuch 1 und ein Versuch von Lühig. Lühig[1]), der drei Monate lang bei Luftausschluß Leitungswasser auf verrostetes Eisen einwirken ließ, beobachtete gleichfalls Grünfärbung des Rostes und konnte in ihm nur noch Spuren von Ferrieisen nachweisen.

Es mag in diesem Zusammenhang noch erwähnt werden, daß auch Cadmium FeOOH-Sol zu Fe_3O_4 zu reduzieren vermag, was wohl darauf hinweist, daß die Reduktion durch nascierenden Wasserstoff hervorgerufen wird.

Die verschiedenen Färbungen der Oxyde bei der Reduktion des FeOOH stehen in Zusammenhang mit den Reaktionen zwischen Ferri- und Ferrohydroxyd, die von Deiß und Schikorr[2]) behandelt sind.

Bei Anwendung von Zink und von Palladiumblech, das von Wasserstoff bespült wurde, konnte keine Reduktion des FeOOH beobachtet werden.

D. Die Wasserstoffentwicklung ist auf Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd zurückzuführen.

Es liegt sehr nahe, die Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von FeOOH und Wasser auf Eisen als Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung von Wasser auf Eisen zu betrachten, die in der vorangehenden Abhandlung besprochen wurde.

Zur näheren Untersuchung wurde zunächst die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von

---

[1]) FeOOH ist im folgenden der Kürze halber für $Fe_2O_3 \cdot aq$. gebraucht. — Das verwendete FeOOH-Sol war durch Kaltdialyse von $FeCl_3$ hergestellt, weil die Teilchen dieses gelbbraunen trüben Sols dem Rost am ähnlichsten zu sein schienen.

[2]) Vgl. dazu die vorangehende Arbeit. Dort Näheres über die Zusammensetzung und Gestalt der Späne. Es wurden auch Versuche mit sehr reinem Eisenpulver durchgeführt, die aber wegen der kapillaren Eigenschaften dieses Pulvers keine befriedigenden Ergebnisse hatten. So zeigten sich z. B. mitunter eigenartige Adsorptionsverhältnisse gegen FeOOH-Sol: Anfangs trat keine Adsorption auf; nach längerer Einwirkung von Wasser auf das Fe_2-Pulver adsorbierte es jedoch mitunter kräftig FeOOH-Teilchen und nach weiterer Zeit konnte man bisweilen Adsorptionsrückgang bemerken.

[3]) Vgl. A. Krause, Zeitschr. anorgan. allg. Chem. 174, 145 (1928) und Fußnote [2]), S 3.

[1]) H. Lühig, Das Gas- und Wasserfach. 70, 381 (1927).

[2]) E. Deiß u. G. Schikorr, Zeitschr. f. anorgan. allg. Chem. 172, 32 (1928): Untersuchungen über Rein-Darstellung und Eigenschaften von $Fe_3O_4 \cdot aq$ sind noch im Gange.

Digitized by Google

der zugegebenen FeOOH-Menge geprüft. Verwendet wurde das in Fig. 3 der vorigen Arbeit abgebildete Gefäß, in das 20 g Eisenspäne, verschiedene Mengen FeOOH-Sol und luftfreies Wasser gegeben wurden. Nach 20 Tagen wurde die entwickelte Gasmenge abgelesen. Bei den Versuchen 4 bis 9 bildete sich ein schwarzer Schaum und ein schwarzer Niederschlag. Das Nähere ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1.

Wasserstoffentwicklung aus 20 g Fe-Spänen und Wasser bei Zugabe verschiedener Mengen FeOOH bei Zimmertemperatur in 20 Tagen.

Versuchs-Nr.	Zugefügte Menge FeOOH in Millimol	Entwickeltes Gas in cm³	Zeit bis zum Beginn der Gasentwicklung in Tagen	Bemerkungen
4	2,0	19,3	0,5	—
5	1,0	14,6	0,5	—
6	0,5	15,1	1	Es bildete sich ein schwach grünes Sol
7	0,3	6,7	2	Es entstand ein schön smaragdgrünes Sol
8	0,15	2,0	4	—
9	0,08	1,4	5	—
10	(Verrostete Eisenspäne)	22,3	1	Im Thermostaten bei 25°
11	(2 Millimol Ferrohydroxyd)	14,5	1	Vgl. hierzu S. 68

Diese Versuche zeigen, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit mit der FeOOH-Menge zunimmt bis zu einem Höchstwert, der dadurch erklärt sein mag, daß bei ihm die ganze Eisenoberfläche gewissermaßen mit FeOOH gesättigt ist, so daß weitere FeOOH-Zugabe dann keine weitere Wirkung hat.

Das entwickelte Gas wurde zu 99% von Palladiumblech aufgenommen, es war also Wasserstoff.

Bei einer Versuchsanordnung wie bei Fig. 2 der vorigen Arbeit wurden bei Einwirkung von Wasser auf verrostete Eisenspäne Gasdrucke bis zu 18 at erzielt, ohne daß auf ein Aufhören der Gasentwicklung geschlossen werden konnte.

E. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ist druckabhängig.

Bei der Anordnung der zuletzt genannten Versuche veränderte sich außer dem Druck auch das Volumen des entwickelten Gases. Um aus der Druckveränderung zuverlässigere Schlüsse ziehen zu können, wurden darum die folgenden Versuche in dem in Fig. 1 dargestellten Gefäß ausgeführt. In ihm war nur der untere Teil des Kolbens mit Eisenspänen und Flüssigkeit gefüllt[1]), während der Inhalt des oberen Teils, dessen Inhalt vor dem Versuch bestimmt wurde, so groß war, daß neben ihm die Veränderungen des Gasvolumens durch das Wandern des Quecksilbers in dem kapillaren Manometerrohr vernachlässigt werden konnten. Der innere Schenkel des kapillaren Manometerrohrs war länger als 760 mm, so daß in dem Gefäß die Druckzunahme auch bei niedrigen Anfangsdrucken verfolgt werden konnte. Bei den Versuchen befand sich der Kolben in einem Thermostaten von 25°. Vor Einfüllung des Quecksilbers in das Manometerrohr stand der Kolbeninhalt 14 Tage unter Wasserstoff von Atmosphärendruck, wobei der neu entstehende Wasserstoff entweichen konnte. Dann wurde das Gas mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, Quecksilber in das innere Manometerrohr gefüllt und das äußere Manometerrohr unter Vorsichtsmaßregeln zugeschmolzen, so daß der Gasdruck in diesem Schenkel zu Beginn des Versuchs dem Außendruck gleichzusetzen war. Der im Innern des Gefäßes herrschende Druck wurde aus dem Niveauunterschied des Quecksilbers und der Zusammenpressung des im Außenschenkel befindlichen Luftraumes berechnet (mit Berücksichtigung der Zimmertemperatur). Der so gefundene Druck wurde um den Druck der etwa 10 cm langen Wassersäule, die im Innern des Kolbens über den Spänen stand, vergrößert und um den Wasserdampfdruck bei 25° verkleinert. Tabelle 2 gibt die so erhaltenen Zahlen.

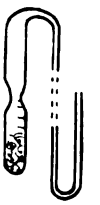


Fig. 1.

Tabelle 2.

(Versuch Nr. 12a.)

Drucksteigerung durch Entwicklung von H_2 aus Eisenspänen bei Gegenwart von Eisenoxyden bei 25°. Beschickung des Kolbens: 50 g Fe-Späne; 1,25 Millimol FeOOH. Gasraum 37 cm³.

Versuchsdauer in Stunden	H_2-Druck in mm Hg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{p^{\frac{1}{3}} - p_a^{\frac{1}{3}}}{t - t_a}$
0	35	—	—
24	112	3,2	—
47,5	184	3,1	—
96	340	3,2	—
120	410	2,9	—
144	487	3,2	33,4
162	540	2,9	32,4
216	695	2,9	32,5
264	833	2,9	33,4
360	1067	2,4	32,8
504	1422	2,5	33,8
600	1623	2,1	33,5
816	2043	1,9	32,9
1152	2640	1,7	32,3

Der größeren Meßgenauigkeit wegen war beim folgenden Versuch, der in einem Gefäß aus Jenaer Glas ausgeführt wurde, der äußere Manometerschenkel nicht zugeschmolzen. Tabelle 2b gibt die Zahlenwerte.

[1]) Es wurde hierbei ähnlich verfahren, wie auf S. 63 der vorigen Arbeit.

Digitized by Google

Tabelle 2b.

(Versuch Nr. 12b.)

Beschickung des Kolbens: 20 g Fe-Späne; 0,75 Millimol FeOOH. Gasvolum 24,5 cm³.

Versuchsdauer in Stunden	H_2-Druck in mm Hg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{p^{\frac{1}{3}} - p_a^{\frac{1}{3}}}{t - t_a}$
0	16	—	—
21,7	39	1,06	—
46	66	1,11	—
94	145	1,65	—
142	208	1,31	—
190	275	1,40	—
268	374	1,27	—
309,5	423	1,21	11,8
358	479	1,15	11,9
406	533	1,12	11,8
479	613	1,10	12,0
526	664	1,08	12,0
574	710	0,96	11,9
694	825	0,96	11,9

Zum Beweis, daß die Geschwindigkeitsabnahme der H_2-Entwicklung mit dem Druck nicht etwa nur auf Alterungserscheinungen zurückzuführen ist, wurde bei dem Versuch Nr. 12b der entstandene Wasserstoff durch die Kapillare abgesaugt, so daß die Gasentwicklung in demselben Gefäß bei der gleichen Füllung wieder bei geringerem Druck vonstatten gehen konnte. Wie Tabelle 2c zeigt, erhöht sich dabei in der Tat die Entwicklungsgeschwindigkeit wieder etwa auf den Anfangswert, wenn auch daneben Alterungserscheinungen aufzutreten scheinen.

Tabelle 2c.

(Versuch Nr. 12c.)

Gasentwicklung nach Abpumpen des Wasserstoffs, der beim Versuch Tab. 2b entstanden ist, im gleichen Gefäß.

Versuchsdauer in Stunden	H_2-Druck in mm Hg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{p^{\frac{1}{3}} - p_a^{\frac{1}{3}}}{t - t_a}$
0	8	—	—
23	34	1,13	—
53	79	1,50	—
95	141	1,48	—
143	205	1,33	—
215	291	1,20	—
263	350	1,24	—
287	378	1,17	10,8
359	460	1,14	11,3
455	565	1,09	11,5
527	641	1,05	11,5
599	711	0,97	11,5
695	796	0,89	11,4
797	882	0,84	11,3

Da, wie weiter unten ausgeführt werden wird, die Abhängigkeit des im Wasser gelösten Ferrohydroxyds vom H_2-Druck durchaus verständlich ist, bilden diese Versuche eine Bestätigung der Annahme, daß die Wasserstoffentwicklung auf Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd zurückzuführen ist. Durch Gegenwart der Eisenoxyde wird diese Entwicklung katalytisch beschleunigt.

Zur Klärung der Frage, welche Eisenoxyde für die Beschleunigung maßgebend sind, wurden Versuche mit kolloidem Ferrohydroxyd unternommen[1]), deren Ergebnisse in den Tabellen 3 angegeben sind.

Tabelle 3a.

(Versuch Nr. 13a).

Wasserstoffentwicklung aus Fe-Spänen und Wasser bei Gegenwart von Ferrohydroxydsol. Versuchsanordnung wie bei Tabelle 2. Beschickung des Kolbens: 20 g Fe-Späne, 1,33 Millimol $Fe(OH)_2$. Gasvolumen 19,2 cm³. Temperatur: 25°.

Versuchsdauer in Stunden	H_2-Druck in mm Hg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{p^{\frac{1}{3}} - p_a^{\frac{1}{3}}}{t - t_a}$
0	31	—	—
17,5	81	2,7	—
65,5	207	2,6	—
89,5	283	3,2	—
113,5	349	2,8	—
137,8	417	2,8	2,55
161,5	481	2,7	2,73
186	539	2,4	2,64
234	650	2,3	2,62
258	702	2,2	2,62
312	820	2,2	2,63
330	860	2,2	2,66
354	905	1,9	2,62

Tabelle 3b.

(Versuch Nr. 13b.)

Gasentwicklung nach Abpumpen des Gases beim Versuch der Tabelle 3a.

Versuchsdauer in Stunden	H_2-Druck in mm Hg	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{p^{\frac{1}{3}} - p_a^{\frac{1}{3}}}{t - t_a}$
0	21	—	—
20	77	2,8	—
44	142	2,7	—
68	200	2,4	—
92	257	2,4	—
140	367	2,3	—
170,4	431	2,4	20,7
188	468	2,10	21,1
212	515	1,96	20,9
260	607	1,92	20,8
308	693	1,79	21,0
332	734	1,71	20,7
356	773	1,63	20,8
404	850	1,58	20,6

Es zeigt sich also, daß auch das $Fe(OH)_2$ allein die Entwicklung katalysiert. Über das Verhalten des Ferrohydroxyds bei diesen Versuchen ist noch zu bemerken: Einen Tag nach der Zugabe zu den Eisenspänen war das Sol völlig ausgeflockt. Im Laufe der Zeit wurde derjenige Teil des Ferrohydroxyds, der sich auf der zerklüfteten Seite der Eisenspäne abgelagert hatte, sammetschwarz, während der am Glas befindliche Teil rein weiß blieb.

Bei einem weiteren Versuch wurde während der Gasentwicklung die Temperatur von 25° auf

[1]) Dargestellt nach Deiß und Schikorr a. a. O.

Digitized by Google

35° erhöht. Die Entwicklungsgeschwindigkeit stieg dabei von 2,2 mm/Std. auf 4,2 mm/Std.

Bei all diesen Versuchen zeigt die Entwicklungsgeschwindigkeit ungefähr den gleichen Verlauf: Nach einer unregelmäßigen Einleitungsperiode, die bis etwa 350 mm Hg reicht, folgt eine eindeutige langsame Abnahme der Entwicklungsgeschwindigkeit. Die Rechnung ergab, daß sie von 350 mm an befriedigend der dritten Wurzel aus dem Druck umgekehrt proportional ist, wie die Konstanz des Wertes von $\frac{p_{\frac{1}{3}} - p_{a^{\frac{1}{3}}}}{t - t_a}$ zeigt. (Hierbei sind p_a und t_a bei jedem Versuch die Werte kurz oberhalb 350 mm, die als Anfangspunkte der gesetzmäßigen Gasentwicklung betrachtet wurden.) Oberhalb 1000 mm ist dann aber eine deutliche Abnahme von $\frac{p_{\frac{1}{3}} - p_{a^{\frac{1}{3}}}}{t - t_a}$ festzustellen.

Wenn man nun annimmt, daß dieser Druck von etwa 350 mm derjenige ist, bei dem das Potential Eisen/gesättigte Ferrohydroxydlösung gleich dem Potential Wasserstoff/gesättigte Ferrohydroxydlösung ist, worüber in der vorangehenden Arbeit ausführlich die Rede war, so läßt sich auch mit dem Auftreten der dritten Wurzel ein Zusammenhang finden.

Soll nämlich bei höheren Drucken Gleichgewicht bestehen, so kann die Lösung nicht an $Fe(OH)_2$ gesättigt bleiben, da auch weiterhin die Gleichung gilt[1])

$$0{,}029 \log \frac{P_{Fe}}{P_{Fe^{\cdot\cdot}}} = 0{,}029 \log \frac{k' P_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2}.$$

Hieraus läßt sich ableiten:

$$1.\quad [Fe^{\cdot\cdot}] = k \cdot \frac{[H^{\cdot}]^2}{P_{H_2}}.$$

(P_{Fe}: elektrolytischer Lösungsdruck des Eisens; $P_{Fe^{\cdot\cdot}}$: osmotischer Druck der Ferroionen; P_{H_2}: Druck des H_2 im Gasraum; k und k' sind Konstanten.) Zu dieser Gleichung kommen die ohne weiteres verständlichen:

$$2.\quad [H^{\cdot}] \cdot [OH'] = k_w,$$

$$3.\quad 2[Fe^{\cdot\cdot}] + [H^{\cdot}] = [OH'],$$

oder, da $[Fe^{\cdot\cdot}] \gg [H^{\cdot}]$

$$3a.\quad 2[Fe^{\cdot\cdot}] = [OH_i'].$$

Aus diesen 3 Gleichungen läßt sich errechnen:

$$2[Fe^{\cdot\cdot}] = [OH'] = k \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{P_{H_2}}}.$$

Sowohl Ferroionen-Konzentration als auch OH-Ionenkonzentration sind also der dritten Wurzel aus dem Wasserstoffdruck umgekehrt proportional, und es mögen hier Beziehungen zur Wasserstoffentwicklung bestehen, die sich allerdings nur auf sehr niedrige Konzentrationen erstrecken könnten. Denn weder $FeCl_2$- noch KOH-Zugabe erhöht die Wasserstoffentwicklung so, wie es der Ferro- oder OH-Ionenvermehrung entspräche.

Die starke Druckabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung weist auf elektrochemische Vorgänge hin. Und nach den Lehren der Elektrochemie ist die dauernde Wasserstoffentwicklung nicht nur erklärlich, sondern sogar notwendig. Denn neben dem Potential $\varepsilon_{Fe \to Fe^{\cdot\cdot}}$ besteht ja noch das Potential $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$[1]). Dieses hat zur Folge, daß sich eine gewisse, wenn auch sehr geringe Menge Ferroion in Ferriion umwandelt, so daß das Potential $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ edler wird. Dadurch könnte ein Gleichgewicht eintreten, das Stillstand der Reaktion bewirken würde. Nun verbindet sich aber Ferrohydroxyd mit Ferrihydroxyd zu $Fe_3O_4 \cdot aq$, und infolgedessen werden sowohl Ferro- als auch Ferriionenkonzentration so niedrig gehalten, daß weder $\varepsilon_{Fe \to Fe^{\cdot\cdot}}$ noch $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ Gleichgewichtswerte erreichen können, und aus diesem Grunde kann die Reaktion nicht zum Stillstand kommen. Es muß sich dauernd neues Fe_3O_4 bilden, und dabei müssen sich entsprechende Mengen Wasserstoff entwickeln. Hiernach gehen bei der Einwirkung von Wasser auf Eisen die folgenden Vorgänge vonstatten:

$$1.\ 3Fe \to 3Fe^{\cdot\cdot} + 6\ominus,\quad 2.\ 2Fe^{\cdot\cdot} \to 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus,$$

$$3.\ 8H^{\cdot} + 8\ominus \to 4H_2,\quad 4.\ 8H_2O \to 8H^{\cdot} + 8OH'$$

$$5.\ Fe^{\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 8OH' \to Fe_3O_4 + 4H_2O,$$

und die Bruttogleichung lautet:

$$3Fe + 8H_2O \to Fe_3O_4 + 4H_2O + 4H_2.$$

Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie bei der freiwilligen Abscheidung von Zinn aus alkalischen Zinnoxydullösungen. Diese Abscheidung ist darauf zurückzuführen, daß das Potential $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \to Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ dauernd unedel gehalten wird durch den Übergang der Stanniionen in eine kolloidlösliche Zinnsäuremodifikation[2]).

Eine Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung durch $Mn(OH)_2$-Sol, das ähnlich wie $Fe(OH)_2$-Sol hergestellt worden war, konnte nicht festgestellt werden.

F. Bei kompaktem Eisen tritt nur geringe Wasserstoffentwicklung auf.

Es ist kurz noch etwas über die Einwirkung von Wasser und Eisenoxyd auf kompaktes Eisen zu sagen.

Verrostete Eisenplättchen wurden unter luftfreiem Wasser im Laufe von zwei Stunden schwarz und blieben so während 10 Monaten, ohne merkliche Mengen Wasserstoff zu entwickeln.

[1]) Vgl. Foerster, Elektrochemie, S. 196 (1923).

[1]) Auch das Potential $\varepsilon_{Fe \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ gäbe Anlaß zu ähnlichen Betrachtungen. Es wurde hier vernachlässigt, weil die Wasserzersetzung durch $Fe(OH)_2$ auch an metallischem Palladium vonstatten geht, an dem wohl das Potential $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ wirksam ist.

[2]) Vgl. Foerster, Elektrochemie, S. 413. Ich verdanke diesen Hinweis wie überhaupt die Erklärung der kontinuierlichen Wasserstoffentwicklung aus der Wirksamkeit von $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ der Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrat Foerster.

Digitized by Google

30 g verrostete Stücke von Klaviersaitendraht (Durchmesser 1,5 mm) entwickelten nach einer Inkubationsperiode von 8 Tagen im Laufe von 3 Monaten 6 cm^3 Gas.

Es kann also durch Rost ein fortlaufender Angriff auf kompaktes Eisen auch bei völligem Ausschluß von Luft entstehen. Dieser Angriff ist aber, wenn er nicht noch durch weitere Umstände (Temperaturerhöhung)[1]) vergrößert wird, viel zu klein, um in den Verhältnissen der Praxis eine Rolle zu spielen. Es sei aber noch auf Versuche von Tilden[2]) hingewiesen, bei denen gleichfalls ein dauernder Angriff von Wasser auf Eisen auch bei völligem Luftausschluß stattfand.

Am Schluß sei noch erwähnt, daß die rostverhindernden Stoffe KCN, $KBrO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ auch die in dieser Arbeit besprochene Wasserstoffentwicklung aus Eisenspänen und Wasser bei Gegenwart von Eisenoxyden verhindern.

Herrn Prof. E. Deiß danke ich herzlich für die Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

[1]) Vgl. R. Stumper, Korrosion und Metallschutz **4**, 225 (1928).

[2]) Zitiert nach Foerster, Zeitschr. Elektrochem. **15** 798 (1909).

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wasserstoffentwicklung behandelt, die bei Einwirkung von Wasser und Eisenoxyden auf Eisenspäne bei Zimmertemperatur entsteht, wobei das Eisenoxyd im allgemeinen schwarz wird.

Es ergab sich das Folgende:

1. Die Schwärzung des Eisenoxyds ist auf seine Reduktion zurückzuführen, wobei im allgemeinen Fe_3O_4 entsteht.

2. Die Wasserstoffentwicklung ist als Zersetzung des Wassers durch gelöstes Ferrohydroxyd aufzufassen, wobei metallisches Eisen und festes Eisenhydroxyd als Katalysatoren wirken.

3. Bei Atmosphärendruck ist die Bildungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs der dritten Wurzel aus dem Druck umgekehrt proportional.

4. Erhöhung der Temperatur von 25° auf 35° verdoppelt die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung.

5. Bei kompaktem Eisen verläuft die Entwicklung sehr viel träger als bei Eisenspänen.

Eingegangen 1. Dezember 1928.

DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON HYDROXYLAMIN.

ÜBER DIE PRODUKTE DER ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER SALPETERSÄURE AN QUECKSILBER-, BLEI- UND KUPFERKATHODEN.

Von *J. G. Stscherbakow* und *D. M. Libina*.

Unter den Arbeiten über die elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin, die bis zuletzt erschienen sind[1]), erregen in bezug auf ihre Resultate die Versuche von Tafel[1]) das größte Interesse.

Wir führten eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke aus, reines Hydroxylamin durch die Elektrolyse zu erhalten. Allein der Versuch, Hydroxylaminsalz aus dem Elektrolyten nach der von Tafel beschriebenen Methode auszuscheiden, ergab eine viel zu kleine Ausbeute im Vergleich zu derjenigen, die man aus dem Elektrolyten, entsprechend der Titration, erwarten konnte. Dabei erwies es sich, daß verschiedene Bestimmungsmethoden des Hydroxylamins, die gültig für unsere Elektrolyten sind, einen ganz verschiedenen Gehalt an Hydroxylamin ergaben.

Den größten Gehalt ergab die Permanganatmethode[2]), den viel kleineren die Titration mit Alkali[1]) und mit Fehlingscher Lösung[2]). Der Vergleich von Titrationsresultaten der Permanganatmethode mit der verbrauchten Strommenge zeigte sehr oft Stromausbeuten, die 100% stark überstiegen, wenn man alles, was titriert wurde, für Hydroxylamin hält.

Daraus ist mit Notwendigkeit zu schließen, daß im Elektrolyten noch ein anderes Reduktionsmittel großer Konzentration existiert, das einen

[1]) Zorn, Ber. **12**, 1509 (1879); E. Müller, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **26**, 1 (1900); B. Suler, Ztschr. Elektrochem. **7**, 831, 847 (1901); Tafel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **31**, 289 (1902); Bohringer, DRP. 13345; G. Ponzio und A. Pichetto: Chem. Zbl. (1924); Bd. II, 2390; V. J. Sihvonen, Ann. Acad. Scenit. Fenn. S. A., Bd. XXIV, Nr. 16 (1925).

[2]) Suler, loc. cit.; Z. H. Milligan, Ztschr. physikal. Chem. **28**, 544 (1924); Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1363 (1919); W. D. Treadwell, Analyt. chem. S. 540 (1922).

Wir führten die Titration mit Permanganat in kalter Lösung aus. Bei Anwesenheit von HNO_3 betrug der Fehler nicht mehr als 0,5%, was für unsere Versuche ganz ungenügend war.

[1]) Mit Phenolphthalein. Treadwell, ibid. S. 500. In der schwefelsauren Lösung gibt diese Methode auch keine genügenden Resultate. Allein bei der Titration unserer Elektrolyte mußte man einige Vorsichtsmaßregeln treffen. Scheinbar enthält der Elektrolyt sehr kleine Mengen irgendeines starken Oxydationsmittels, daß das Methylorange entfärbt (dasselbe bemerkt auch V. Sihvonen, s. Anm. [1]), weshalb diese Titration etwas höhere Resultate ergibt, als die anderen.

Es wurde beobachtet, daß sich der Gehalt des Elektrolyten beim Stehen nicht ändert, aber es verschwindet aus ihm der Bestandteil, der die Methylorangeentfärbung hervorruft. Deshalb ließen wir unsere Elektrolytproben 24 Stunden, bis zur Titration, stehen. Aber auch sofortige Titrationen wurden ausgeführt, doch lieferten diese stets etwas höhere Resultate, als zu erwarten war.

[2]) Suler, loc. cit. S. 837.

Digitized by Google

anderen Permanganatverbrauch hat, als Hydroxylamin. Es war möglich, seine Konzentration auf folgende Weise zu berechnen:

Es werden während einer bestimmten Zeit der Elektrolyse q Ah verbraucht. Zur Reduktion der HNO_3 bis zum Hydroxylamin finden A- und für eine unbekannte Verbindung B-Wasserstoffäquivalente Verwendung. Es werden weiter für die Titration des Elektrolyten P-Äquivalente $KMnO_4$ verbraucht. 1 Mol Hydroxylamin erfordert für seine Darstellung aus HNO_3 6 Wasserstoffäquivalente, seine Oxydation mit Permanganat bis N_2O 2 Äquivalente $KMnO_4$. Es werden also zur Titration des entstandenen Hydroxylamins $\frac{2A}{6}$ Äquivalente $KMnO_4$ verbraucht. Die Titration der unbekannten Verbindung verlangt x B Äquivalent $KMnO_4$. Daraus ergibt sich:

$$P = \frac{A}{3} + xB. \quad \ldots\ldots \quad (1')$$

Bei den Versuchen wurde beobachtet, daß nach der Titration des Elektrolyten mit Permanganat, die Lösung HNO_3 enthält, die scheinbar durch Oxydation der unbekannten Verbindung entstanden ist (vor der Titration wurde die gesamte freie HNO_3 entfernt). Es ist deswegen natürlich anzunehmen, daß $x = 1$ ist, da die Sauerstoffmenge, die dem für die Reduktion verbrauchten Wasserstoff entspricht, in der entstehenden HNO_3 wieder gewonnen wird.

Dementsprechend kann man annehmen:

$$p = \frac{A}{3} + B. \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Indem man während der Elektrolyse alle entstehenden Substanzen, den freien H_2, N_2O, NO und NH_3 bestimmt, kann man mit Hilfe der theoretischen, dem Stromverbrauch entsprechenden Wasserstoffmenge den Wasserstoff bestimmen, der für die Gewinnung von Hydroxylamin und der unbekannten Verbindung verbraucht wurde, d. h. die Summe $A + B$. Bezeichnen wir diese Summe mit D:

$$A + B = D. \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Die Titration des Elektrolyten während des Versuches zeigt, daß Alkali nicht nur zur Säure-Neutralisation verbraucht wird, die mit Hydroxylamin verbunden ist, sondern auch für die unbekannte Verbindung.

Bezeichnen wir sie einstweilen als „Hydroxylaminform", oder kürzer als „Form II".

Für 1 Mol Hydroxylamin verbraucht man, wie es bekannt ist, 1 Alkaliäquivalent, was $\frac{A}{6}$ für den ganzen Elektrolyten entspricht. Nehmen wir nun an, daß für Hydroxylamin II $\frac{B}{y}$-Alkaliäquivalente verbraucht werden. Benennt man die Summe der Alkaliäquivalente mit W, so wird

$$W = \frac{A}{6} + \frac{B}{y}. \quad \ldots\ldots \quad (3')$$

Aus den Gleichungen (1), (2) und (3') kann man y bestimmen. Einige Versuche ergaben $y \simeq 6$, d. h. Form II wird ebenso wie Form I titriert. Also:

$$D = A + B = 6w. \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Berechnet man weiter die Menge HNO_3, die man bei der Oxydation des Elektrolyten mit Permanganat erhält, so kann man ihren Reduktionsgrad in der unbekannten Verbindung bestimmen. Nehmen wir an Z sei dieser Reduktionsgrad, ausgedrückt als Anzahl Wasserstoffäquivalente, die zur Reduktion eines Moles HHO_3 zu Form II benötigt werden und N die gemessene Menge von HNO_3-Molen nach der Oxydation des Elektrolyten mit Permanganat. Dann ist

$$B = ZN.$$

Wendet man die Formeln (1), (2) und (3) an, so ist

$$Z = \frac{3p - D}{2N} = \frac{3}{2}\,\frac{p - 2w}{N}. \quad \ldots \quad (4')$$

Entsprechend den weiter angeführten Versuchen ist $Z \simeq 6$, d. h. der Reduktionsgrad von HNO_3 in der Form II ist derselbe, wie in der Form I.

Folglich:

$$N = \frac{p - 2w}{y}. \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Hat man den Wert für y und z bestimmt, so ist es möglich, im Elektrolyten jeden Augenblick den Gehalt an Form I und II einzeln zu ermitteln, indem man die Titration des Elektrolyten nur durch Permanganat und Alkali benutzt und A und B aus den Gleichungen (1) und (3) mit Hilfe der Größen D und W berechnet.

Der Fall, daß $y = 6$, bedeutet, daß Form II und I in gleicher Weise durch Alkali titriert werden. Zur Kontrolle des Falles $y = 6$ diene der Vergleich der Titrationsresultate durch Alkali mit der Konzentrationssumme der Formen I und II im Elektrolyten, die nach (1) und (2) zu berechnen ist. Diese Summe muß der bei der Titration verbrauchten Menge n-Alkalilauge gleich sein, wie es die Gleichung (3) zeigt.

Selbstverständlich kann man die richtige Voraussetzung $z = 6$ durch einen Versuch beweisen, unabhängig von der Alkalititration. Es folgt nämlich aus den Gleichungen $B = 6N$ und (1) und (2):

$$p = \frac{A}{3} + 6N; \quad A + 6N = D. \quad \ldots \quad (5)$$

Benutzt man die Gleichungen (5) und (2), so kann man aus den entsprechenden Versuchsergebnissen die Größe N und aus ihr die Konzentration C_N der Form II im Elektrolyten berechnen.

Fernerhin bestimmen wir in 3 gleichen Elektrolytproben einzeln NH_3, die freie HNO_3 und die Salpetersäure, die durch Oxydation mit Perman-

Digitized by Google

ganat entstanden ist. Aus der Differenz erhalten wir die Salpetersäure, die aus der Form II durch Oxydation mit Permanganat gebildet wurde und berechnen daraus die Konzentration C'_N im Elektrolyten. Ist die Voraussetzung $z = 6$ richtig, so muß $C_N = C'_N$ sein (siehe weiter den Versuch 3).

Versuchsausführung.

Unsere Versuche mit Quecksilberkathoden wurden im Apparat Fig. 0 ausgeführt. In einem Batterieglase befindet sich eine Tonzelle (Diaphragma). Anolyt befand sich zusammen mit der Pt-Anode in der Tonzelle, Katholyt im Ringraum zwischen dem Diaphragma und den Wänden des Batterieglases. Der Kathodenraum ist durch einen Kautschukpfropfen hermetisch verschlossen, durch den folgende Röhren geführt sind: 1. für Gasabführung, 2. für Entnahme der Probe aus dem Elektrolyten und zum Zugießen von HNO_3 (das untere Röhrenende ist in den Elektrolyten eingeführt), 3. für Stromzuleitung (das freie Ende des eingeschmolzenen Eisendrahtes taucht vollkommen in das Quecksilber ein, das sich auf dem Boden der Apparatur befindet.)

Bei Versuchen mit größerer Stromdichte wurde die Quecksilberfläche verkleinert, indem man am Boden einen Glaspfropfen von bestimmtem Durchmesser anbrachte, so daß als wirkende Quecksilberfläche in diesen Fällen die Ringfläche zwischen der Batterieglaswand und dem Pfropfenrand diente. Diese Einrichtung ist in bezug auf Kühlung sehr günstig, da das Quecksilber näher zu den Außenwänden des Apparates liegt, die mit Eis oder Schnee zum Zwecke der Kühlung umgeben sind. Die Vermischung des Elektrolyten wurde nicht angewandt in den Fällen, die nicht besonders angezeigt wurden.

Versuch 1. Tabelle 1.

Apparat Fig. 0; Katholytenvolumen zu Beginn des Versuches 500 cm³, am Ende 580 cm³; Strom: 5 A; Kathodenfläche 32 cm²; $D_K = 0{,}15$ A/cm²; Elektrolyt 50% H_2SO_4; Volumenstromdichte 10 A/l. (X. 1926.)

Zeit Std.	Zeit Min.	Ah	HNO_3 Zugegossen cm³	HNO_3 Konzentration Mol/l	Gasanalyse Gasansammlung in Minuten	Gasanalyse Gasvolumen cm³	Gasanalyse % der Reduktion nach dem Gas	cm³ 0,1-n-$KMnO_4$ auf 1 cm³ vom Elektrolyten	Berechnungen aus Formeln (1) und (2) % Stromausbeute Hydroxylamin	% Stromausbeute Form II	Erhaltene Mole Hydroxylamin	Erhaltene Mole Form II	Konzentration Mol/l Hydroxylamin	Konzentration Mol/l Form II	V	Elektrolytenvolumen cm³	
—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	30	2,5	6	—	1	34	8,22	—	—	—	—	—	—	—	7	500	
1	—	5	3	—	1,5	38	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	30	7,5	—	—	1,5	36	35	0,45	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	—	10	3	0,26	2	41	44,8	0,78	27,7	1,8	0,0173	0,009	0,035	0,0918	—	500	
2	30	12,5	—	—	2	34	54,1	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	—	15	3	—	2	34	54,1	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	30	17,5	—	0,356	2	27	63,5	2,25	46,3	10,9	0,039	0,006	0,078	0,012	—	500	
4	—	20	—	—	2	30	59,5	3,1	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	—	25	6	0,295	2	32	56,8	4,4	29,4	28,3	0,053	0,019	0,106	0,038	6	—	
5	30	27 5	3	—	3	36	67,6	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	—	30	6	—	3	25	77,5	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	30	32,5	6	—	3	18	83,8	7,1	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	35	6	0,684	3	14	87,4	7,5	53,7	25,4	0,087	0,037	0,170	0,072	—	510	
7	30	37,5	6	—	3	13	88,3	8,7	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	—	40	2	—	3	12	89,2	8,9	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	50	6	—	10	38	89,8	12,7	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	—	60	7	0,900	10	35	90,5	14,5	74	15,4	0,202	0,061	0,388	0,117	6	520	
14	—	70	7	—	10	29	92,1	15,7	—	—	—	—	—	—	—	—	
16	—	80	5	—	10	27	92,7	18	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	—	90	7	—	10	22	94	21,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	—	100	2	—	10	22	94	22,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	—	105	—	1,055	10	20	94,6	24,8	89,3	4,2	0,452	0,073	0,859	0,136	—	535	
23	—	115	5	—	10	20	94,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
25	—	125	2	—	10	12	96,8	27,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
27	—	135	3	1,035	10	12	96,8	31,7	91,9	4,2	0,624	0,080	1,154	0,145	—	550	
30	—	150	5	—	10	13	96,5	34,9	—	—	—	—	—	—	—	—	
34	—	170	15	0,955	10	11	97,1	39,6	93,1	4,2	0,827	0,088	1,471	0,153	—	575	
39	—	195	—	—	10	19	94,9	47,6	—	—	—	—	—	—	—	—	
41	—	205	—	0,535	10	20	94,6	52	65,9	28,7	0,969	0,152	1,665	0,275	—	—	
42	—	210	—	—	10	30	91,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
43	—	215	—	0,308	10	40	89,2	59,9	— 29,6	+120	0,951	0,226	1,563	0,404	—	520	
44	—	220	—	—	10	43	88,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
45	—	225	—	—	3	27	75,7	58,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
									Die folgenden Ergebnisse sind aus Formeln (1) u. (3) ber.								
47	—	235	—	—	2	30	59,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
48	—	240	—	—	2	33	55,4	58	— 30	—25,7	0,894	0,264	1,400	0,50	—	540	19,0
50	—	250	—	0,19	2	45	39	56	0	— 9,7	0,894	0,275	1,375	0,470	—	500	18,5

K·cm·KOH / 0,1-n

Digitized by Google

Aus der Fig. 1 kann man ersehen, daß bei kleiner Salpetersäurekonzentration (zu Beginn des Versuches) die Reduktion nicht bedeutend ist. Ferner, daß bei Verlangsamung der HNO_3-Zugabe die Konzentration des Hydroxylamins (zwischen 17,5 und 25 Ah) mit der Bildung der Form II auf seine Kosten fällt. Im weiteren wird die Zugabe von HNO_3 so reguliert, daß die Gasentwicklung möglichst gering ist. So gelang es, die Reduktion höher als 90% zu halten. Dazu war eine HNO_3-Konzentration von ungefähr 1 Mol/l nötig. Dabei erhielt man NH_4 nicht in der Menge, daß sie bemerkbar auf die Ausbeute wirken konnte. Die Ausbeute an Form II ist gering. Das entweichende Gas wurde der Einfachheit wegen bei der Verrechnung für H_2 gehalten, infolge der geringen Gasmenge und des geringen Gehaltes an N_2O; der Fehler überstieg dabei keine 1 bis 2% (für Versuchszwecke nahmen wir eine Genauigkeit von 1 bis 3% an).

Bei 170 Ah wurde eine etwas größere Menge HNO_3 zugegossen und die weitere Zugabe nunmehr eingestellt. Die Reduktion hielt sich nach dieser Zugabe noch eine Zeitlang auf hohen Werten. Von 200 Ah an beobachtete man ein scharfes Fallen der Stromausbeute an Form I und eine Vergrößerung der Stromausbeute an Form II; die Erscheinung ist dieselbe, wie bei 10 Ah und wird durch HNO_3-Mangel erklärt.

Von 270 Ah an wurde außerdem noch mit Alkali titriert, so daß die Berechnung nur nach den Gleichungen (1) und (3) gemacht wurde.

Die Anwesenheit von kleinen Mengen von NH_4 wurde erst von 175 Ah an beobachtet, aber dies konnte keine bemerkbare Wirkung auf das Berechnungsresultat haben. Ferner wurden die zwei letzten Punkte (siehe Fig. 1) nicht auf Grund der Gasanalyse berechnet, so daß hier die Anwesenheit von NH_4 überhaupt keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Berechnung haben konnte.

Im speziellen Versuch bei $D_K = 0{,}3$ A/cm² wurde gleich von einer HNO_3-Konzentration von 0,4 Mol/l ausgegangen. Es war diesmal gleich zu Beginn des Versuches die Reduktion sehr hoch (97%).

Mit der Vergrößerung der HNO_3-Konzentration bis 1,5 Mol/l wurde eine Vergrößerung der Gasentwicklung beobachtet, wobei das Gas außer H_2 noch N_2O enthielt, dessen Entstehen wir dem Hydroxylaminzerfall durch HNO_3 zuschreiben. Im weiteren Verlauf nimmt beim Beibehalten dieser hohen HNO_3-Konzentration der Gehalt an N_2O zu, scheinbar dank des Anwachsens der Hydroxylamin-Konzentration und der daraus resultierenden stärkeren Umsetzung mit HNO_3 und HNO_2; die letztere ist Zwischenprodukt der HNO_3-Reduktion und nur in kleinen Mengen anwesend. Es ist auch die Oxydation von Hydroxylamin durch andere Produkte möglich, worauf V. Sihvonen aufmerksam macht[1]).

[1]) V. Sihvonen, loc. cit. S. 5, 31.

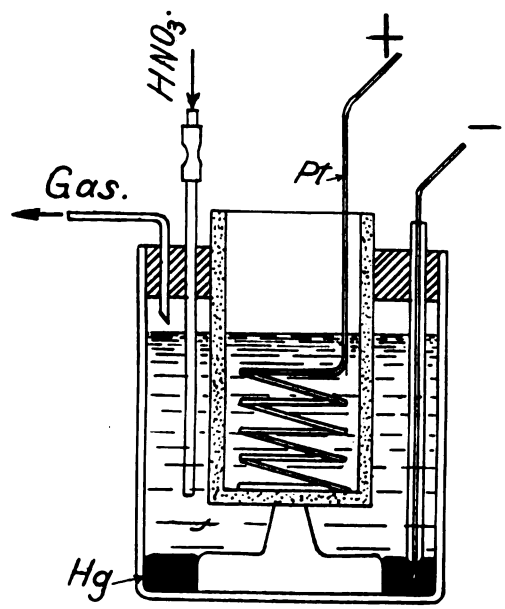


Fig. 6.

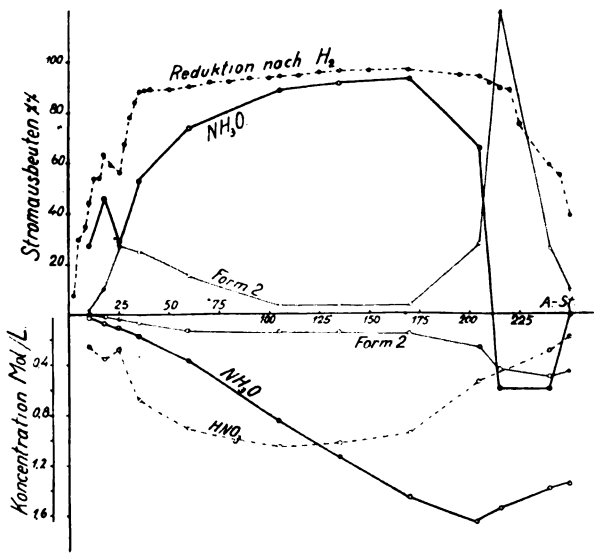


Fig. 1 (zu Versuch 1).

Was die Materialausbeute im Versuch I anbetrifft, so muß man sich folgendes merken: Um das Hydroxylaminsalz aus dem Elektrolyten abzuscheiden, muß man zunächst die freie HNO_3 entfernen. Das erreicht man leicht durch Elektrolyse der Lösung unter Anwendung einer Kupferkathode, auf Grund deren, in Übereinstimmung mit Tafel und mit unseren Versuchen die Reduktion von HNO_3 bis NH_4 nicht durch Hydroxylamin geschieht, weswegen Hydroxylamin unzerstört bleibt.

Unterbricht man die Elektrolyse bei 205 Ah, so sind bis zu diesem Moment im ganzen 1,49 Mol HNO_3 zugegossen und 0,969 Mol Hydroxylamin erhalten, d. h. die Materialausbeute beträgt 65%.

Digitized by Google

Versuch 2. Tabelle 2.

Die Elektrolyse mit der Hg-Kathode. Apparat Fig. 0; Strom 5 A; $D_K = 0{,}14$ A/cm². (VI. 1927.)

Zeit Std.	Zeit Min.	Ah	Zugegossen HNO_3 cm³	Gasanalyse: Gasansammlung in Minuten	Gasanalyse: Gasvolumen	Gasanalyse: H_2 Volumen cm³	Gasanalyse: H_2 % Stromausbeute	Gasanalyse: N_2O Volumen cm³	Gasanalyse: N_2O % Stromausbeute	cm³ 0,1-n-$KMnO_4$ auf 1 cm³ Katholyten	Berechnungen: Hydroxylamin Erhaltene Mole	Hydroxylamin % Stromausbeute	Form II Erhaltene Mole	Form II % Stromausbeute	Konzentration Mol/l: Hydroxylamin	Konzentration Mol/l: Form II	Konzentration Mol/l: HNO_3	Katholytenvolumen cm³
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
—	30	2,5	6	1	32	32	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	5	3	1	24,6	24,6	66,4	—	—	0,49	0 0054	17,6	0,00187	6,1	0,012	0,0041	0,25	450
1	30	7,5	—	1	22	22	59,4	—	—	0,87	0,0105	33,2	0,00297	7,4	0,023	0,0066	0,31	—
2	—	10	3	1	22	22	59,4	—	—	1,35	0,0149	28,8	0,00479	11,8	0,033	0,0107	0,29	450
2	30	12,5	—	1	20	20	54	—	—	1,84	0,0204	33,2	1,00673	12,8	0,043	0,015	0,37	—
3	—	15	3	1	20	20	54	—	—	2,38	0,0249	29,6	0,00926	16,4	0,055	0,0205	0,36	—
4	—	20	—	1	24	24	64,8	—	—	3,2	0,0320	23	0,0120	12,2	0,071	0,027	0,41	—
5	—	25	—	1	24	24	64,8	—	—	4,76	0,0308	— 4	0,0241	39,2	0,068	0,053	0,39	450
5	30	27,2	6	2	25,2	25,2	34	—	—	5,3	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	30	6	2	22,8	22,8	20	—	—	6,5	0,0414	26,5	0,0357	37,5	0,091	0,08	0,68	455
6	30	32,5	6	2	17,2	17,2	9,3	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	35	6	5	10,8	10	5,4	0,8	1,7	9	0,051	31,4	0,0516	51,4	0,110	0,11	0,93	460
7	30	37,2	6	5	11,2	10,2	5,4	1	2,2	10	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	40	3	10	12,4	8	2,2	4,4	4,7	10,8	0,0685	56,9	0,060	26,8	0,148	0,13	1,20	465
9	—	45	3	10	16	4	1,1	12	13	12	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	55	—	5	20	5,5	3	19,5	31,3	13,6	0,1282	64,4	0,062	2,2	0,271	0,132	1,12	470
13	—	65	—	5	22	13	7	9	19,4	16,2	0,1576	48,2	0,073	16,4	0,33	0,152	1,00	475
13	30	67,5	—	1	14	9	24,3	5	54	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	75	—	—	23,2	20,2	54,5	3	32,4	20,4	0,1146	— 69,3	0,1201	76,7	0,242	0,255	0,96	480
15	30	77,5	—	1	23,2	20,2	54,2	3	32,4	20	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	80	—	1	22,8	20,8	56,2	2	21	20	0,1235	+ 28.5	0,1141	— 19,6	0,26	0,24	0,89	486
16	30	82,5	—	5	16	11	6,9	5	10,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	85	2	2	8	6,7	9	0,9	4,8	21,6	0,1388	—	—	—	—	—	—	—
18	—	90	2	3	7	5,6	5	1,4	5	—	—	50	0,1218	24,9	0,29	0,25	0,83	485
19	—	95	3	1	12	12	32,4	—	—	24,9	0,1865	57,6	0,1363	23,4	0,39	0,288	0,8	—
20	—	100	3	1	13	12,5	33,7	0,5	5,4	27,1	0,1877	3,8	0,153	52,2	0,398	0,312	0,8	490
21	—	105	3	1	8	7	19,8	1	10,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21	30	107	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	—	110	2	1	7	7	19,8	—	—	28.9	0,2251	61,0	0,1552	— 3	0,460	0,316	1,02	—
23	—	115	3	1	9	9	24,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	30	117,5	—	1	10,4	10,4	28	—	—	31,4	0.2387	30,5	0,171	34.5	0,490	0,350	1,04	490

Bemerkung. Die anderen Versuchsergebnisse siehe Tab. 2a. (Konzentration von NH_4; t^0 u. a.)

Digitized by Google

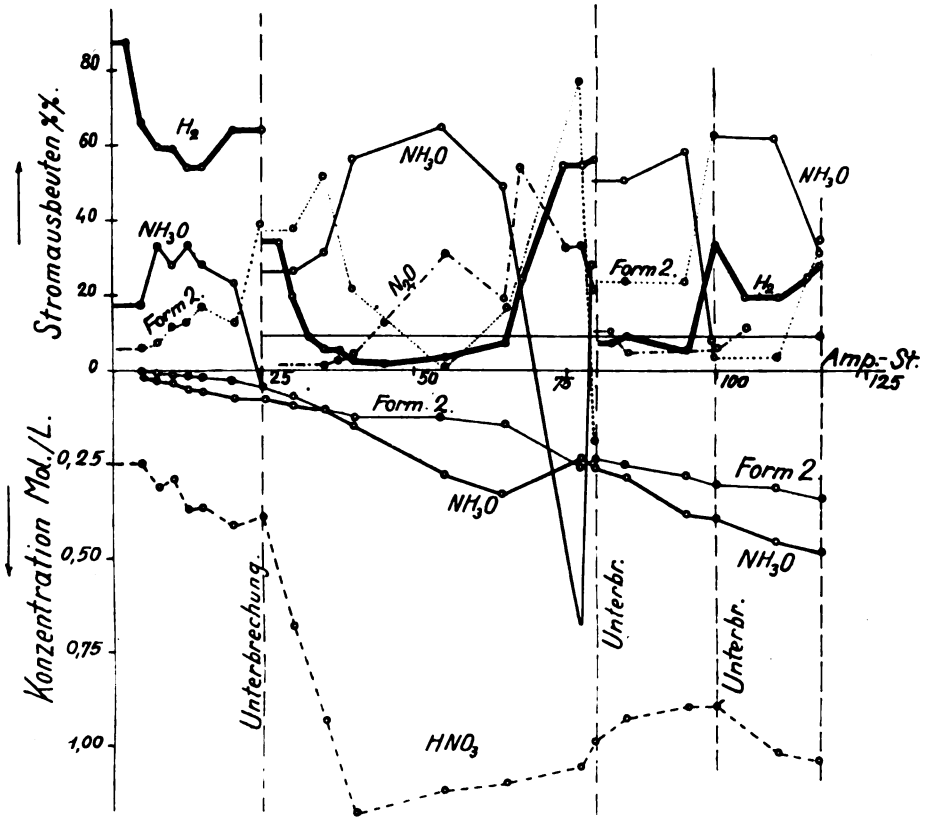


Fig. 2 zu (Versuch 2).

Tabelle 2a.

Es wurden auch folgende Bestimmungen ausgeführt:

Zeit Std.	Zeit Min.	Ah	Auf 1 cm³ Katholyt: 0,1-n-KOH cm³	0,1-n-Fehlingsche Lösung cm³	0,1-n-HCl cm³	% Stromausbeute NH_4	Volt	t° C
—	30	2,5	—	—	—	—	6,8	—
1	—	5	—	—	—	—	—	14
4	—	20	—	1,17	—	—	—	13
6	—	30	—	2,25	—	—	6,5	16
9	—	45	—	6,3	—	—	—	—
15	—	75	5,1	—	—	—	—	10
16	—	80	5,2	11,3	0,50	9	—	15
20	30	117,5	8,5	15,9	0,80	9	—	—

Die Ergebnisse der Alkalititration des Versuches 2 und die entsprechenden Konzentrationssummen der Form I und II sind in nachfolgender Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3.

Der Beweis der Voraussetzung: $y = z\,(= 6)$.

Ah	Konzentration Mol/l: Hydroxylamin	Form II	Summe	0,1-n-HCl auf 1 cm³ Katholyt cm³
75	0,242	0,255	0,497	0,51
80	0,260	0,240	0,500	0,52
117,5	0,490	0,355	0,840	0,85

Nach der Beendigung der Elektrolyse (Tab. 1 und 2) wurden die Elektrolyte zur Entfernung der HNO_3 der Elektrolyse mit Cu-Kathode unterworfen. Die Ergebnisse findet man in den Tabellen 4, 5 und 6.

Tabelle 4.

Elektrolyse an Cu-Kathode. Katholyt aus Versuch 1; 200 cm³ Konzentration der freien Säure 5-n.

Zeit Std.	Zeit Min.	Auf 1 cm³ Katholyt: 0,1-n-$KMnO_4$ cm³	0,1-n-KOH cm³	Konz. Mol/l: Hydroxylamin	Form II	A	D_K A/cm²	
—	—	58,5	19,5	1,51	0,47	4	0,2	
1	15	66,0	19,8	1,32	0,66	—	—	
3	—	63,9	19,8	1,37	0,61	—	—	
5	30	62,5	19,8	1,41	0,57	—	—	
8	30	62,7	19,8	1,40	0,58	—	—	
9	30	61,5	19,0	1,31	0,59	4	0,4	Die Kathode verschiedener Oberflächen
11	30	61,0	18,2	1,20	0,62	—	—	
Derselbe Katholyt doppelt verdünnt.								
—	—	32,5	9,3	0,58	0,35	—	—	
2	—	32,5	9,1	0,55	0,36	4	0,04	
4	—	31,4	9,0	0,57	0,33	4	0,20	
5	—	30,2	8,7	0,55	0,32	4	0,50	

Digitized by Google

Tabelle 5.

Elektrolyse an Cu-Kathode. Katholyt aus Versuch 2; 150 cm³; $D_K = 0{,}2$ A/cm².

Zeit Std.	Zeit Min.	Auf 1 cm³ Katholyten: 0,1-n-$KMnO_4$ cm³	Auf 1 cm³ Katholyten: 0,1-n-KOH cm³	Konzentration Mol/l: Hydroxylamin	Konzentration Mol/l: Form II	0,1-n-HCl auf 1 cm³ Katholyten cm³
—	—	28,8	8,2	0,51	0,31	
2	30	31,6	8,7	0,52	0,35	
4	30	31,4	8,5	0,49	0,36	
6	30	31,6	8,9	0,53	0,35	
7	30	34,7	9,2	0,51	0,41	
8	30	31,6	8,8	0,53	0,35	
9	30	32,2	8,7	0,50	0,37	
11	30	32,3	8,5	0,47	0,38	(NH_4 im Katholyt.)
13	30	32,4	8,5	0,47	0,38	2,5
15	30	32,4	8,3	0,43	0,40	2,7

Tabelle 6.

Elektrolyse an Cu-Kathode; Strom 3 A; $D_K = 0{,}15$ A/cm².

Zeit Std.	Zeit Min.	Auf 1 cm³ Katholyten: 0,1-n-$KMnO_4$ cm³	Auf 1 cm³ Katholyten: 0,1-n-KOH cm³	Konzentration Mol/l: Hydroxylamin	Konzentration Mol/l: Form II	Konzentration Mol/l: Freie Säuren
—	—	23,9	6,5	0,38	0,27	3,6
2	—	29,4	7,1	0,33	0,38	2,4
4	—	30,5	7,3	0,31	0,42	1,9
5	30	30,2	7,4	0,35	0,39	1,8
6	30	28,8	7,4	0,39	0,35	1,8
7	30	28,7	7,4	0,39	0,34	1,8

Tabelle 7.

Der Beweis der Voraussetzung $z = 6$.

Ergebnisse aus	P	W	N	$N' = \frac{P - 2w}{4}$
Tabelle 5	32,4	8,3	4,1	3,97
Tabelle 6	28,7	7,4	3,4	3,47

Am Ende der Versuche Tabelle 5 und 6 wurden folgende Bestimmungen gemacht. Es wurde zunächst der Gehalt an HNO_3 bestimmt. Dann wurden die Lösungsproben mit $KMnO_4$ oxydiert. Die HNO_3, die sich dabei bildete, wurde wieder bestimmt, und zwar nach Reduktion zu NH_3, das nach Destillation mit 0,1-n-HCl titriert wurde. Die Anzahl cm³ 0,1-n-HCl auf 1 cm³ des Katholyten sind in der Tabelle 7, Kol. N, enthalten. Nebenbei sind die Größen für N nach der Formel (4) berechnet.

Vergleicht man die Figuren der Versuche 1 und 2, so sehen wir deutlich eine Unbeständigkeit des Prozesses im 2. Versuche. Aus unseren Kontrollversuchen ersieht man, daß die Reduktion, die am Anfang glatt vonstatten geht, im weiteren Verlauf schwächer wird und sogar ganz aufhört, so daß die Wasserstoffentwicklung nahe an 100% herankommt, trotzdem die Konzentration der freien HNO_3 im Elektrolyten beträchtlich ist. Diese lebhafte Wasserstoffentwicklung ist auch beim frischen Elektrolyten sogleich mit dem Einschalten des Stromes vorhanden. Hierbei wird HNO_3 gar nicht reduziert oder bei größerer Konzentration in N_2O und teilweise NO und NO_2 zerlegt.

Welche Gründe bedingen die Abwesenheit von HNO_3-Reduktion an der Quecksilberkathode? Die Ursache, die am häufigsten die Verkleinerung der Reduktionsfähigkeit der metallischen Kathode hervorruft, ist die Bildung einer porösen Schicht, das die Rolle eines Diaphragmas spielt[1]). Betrachtet man aufmerksam die Quecksilberoberfläche, so sieht man wirklich auf ihr bei Reduktionsverkleinerung die Bildung einer weißen dünnen Schicht, die oft mit dem bloßen Auge nicht zu sehen ist.

Scheinbar kann so eine Schicht in einigen Fällen die Rolle eines dichten Diaphragmas spielen, das die HNO_3-Reduktion nicht zuläßt oder ihren Zerfall in Stickstoffoxyde bewirkt. Etwas unerklärlich bleibt doch dieser große Einfluß der Schicht bei oft sehr kleinen, fast nicht sichtbaren Mengen auf dem Quecksilber. Doch gelegentlich wurde eine Erscheinung beobachtet, die den Schichteinfluß befördert. Bringt man nämlich einen Wassertropfen oder irgendwelche Wasserlösung auf die Quecksilberfläche, so sammelt sich die ganze Schicht unter diesen Tropfen, die übrige Quecksilberfläche bleibt ganz frei.

Eine ähnliche Erscheinung findet an der Kathode statt. Dank dem, daß wir die Elektrolyse ohne Rühren durchführten, bleibt der größte Teil der Kathode während des Versuches bedeckt mit Wasserstoffbläschen von 2 bis 5 mm Durchmesser. Die faktisch wirkende Kathodenfläche bleibt auf diese Weise sehr klein und in den wirkenden Berührungspunkten zwischen dem Quecksilber und dem Elektrolyten sammelt sich und verdichtet sich die Schicht. Doch die ganze Quecksilberfläche, die mit den Wasserstoffbläschen bedeckt ist, d. h. die nicht mit der Lösung, sondern mit dem Gas in Berührung tritt, bleibt rein, aber zugleich auch wirkungslos. Daraus folgt unter anderem, daß die Stromdichte — die faktische Stromdichte — höher ist als diejenige, die in den Tabellen für die ganze Oberfläche angeführt wird. Es ist schwierig zu berechnen, wie hoch die faktische Stromdichte ist. Wahrscheinlich ist sie einigemal höher als diejenige, welche bei den Berechnungen angezeigt ist.

Im allgemeinen kann die Gasentwicklung auch bei Abwesenheit der Schicht bei Mangel an HNO_3 vor sich gehen, wenn die Reduktion schwach ist und an der Kathode viel freier Wasserstoff entsteht. Ist dabei schon eine gewisse Hydroxylaminkonzentration vorhanden, so kann dieses in Form II übergehen. Solche Fälle haben wir im Versuch 1 angemerkt: der erste Fall ganz am Anfang der Elektrolyse vor 10 Ah; der zweite Fall zweimal bei 20 bis 50 Ah und bei 200 bis

[1]) Die analoge Wirkung der Kathodenschicht wurde mehrfach von verschiedenen Autoren in den Arbeiten über die Elektrolyse der Chromsäure in Ztschr. Elektrochem. beschrieben.

Digitized by Google

Versuch 3. Tabelle 8.

Apparat wie im Versuch 2; Strom 5 Amp. $D_k = 0{,}15$ A/cm²; $D_v \simeq 14$ A/L; $t^0 = 15^0$ C; Volt 6,0 → 6,8.

Zeit Std.	Zeit Min	cm³ HNO_3 zugegossen	Ansammlung der Gase in Min.	Gasanalyse: Gasvolumen	H_2: Volumen cm³	H_2: Stromausbeute %	N_2O: Volumen cm³	N_2O: Stromausbeute %	cm³ $0{,}1$-n-$KMnO_4$ auf 1 cm³ des Elektrolyten	Hydroxylamin: Die erhaltenen Mole im Elektrolyten	Hydroxylamin: Stromausbeute %	Form 2: Die erhaltenen Mole	Form 2: Stromausbeute %	Konz. Mol./L.: Hydroxylamin	Konz. Mol./L.: Form 2, nach Formeln (1) u. (2) berechnet bei z = 6	Konz. Mol./L.: HNO_3, die durch Oxydation von 1 cm³ El-ten mit $KMnO_4$	Konz. Mol./L.: Freie HNO_3 im El-ten	NH_3: cm³ $0{,}1$-n-KOH auf 1 cm³ des Elektrolyten	NH_3: cm³ $0{,}1$-n-HCl auf 1 cm³ des Elektrolyten	NH_3: Stromausbeute %	Elektrolytvolumen cm³	Bemerkungen
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	Bemerkungen
		Säure 25%ige ↓																				
—	10	10	3	42	42	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	350	II. 1928.
—	20	5	5	43	43	23,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	35	10	6	41	37	16,5	4	7,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	10	—	9	41	36	10,8	5	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	30	10	5	27	24	13	3	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1	45	—	5	29,5	26,5	14,3	3	6,5	4,6	0,0271	43,8	0,0201	32,5	0,075	0,053	—	1,6	1,5	—	—	380	
2	15	10	4,5	47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	50	—	4	32	30	20,3	2	5,4	6,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Abgegoss. 125 c
3	5	5	4	35	34	23	1	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	nach $KMnO_4$ 11,9
3	50	10	4	35	32	22	2	5,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	nach KOH 3,8
5	—	5	4	32	28	18	4	10,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	—	—	—	—	—	—	—	15,5	0,100	48,9	0.0806	34,4	—	—	—	0,3	4,8	—	—	320	
7	15	10	4	38	—	25,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	—	5	5	34,5	—	18,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	30	10	4	42	—	28,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	—	5	6	36	—	16,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	—	10	4	44	—	29,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	—	—	—	—	—	—	—	—	28	0,1975	51,9	0,129	25,7	—	—	—	0,395	7	—	—	350	
13	30	10	6	38	—	17,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		40%ige ↓																				
14	—	10	10	24	—	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14	30	3	10	25	—	6,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
15	30	3	10	24	22	6	2	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
17	30	—	4	36	31	7,6	5	4,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	—	—	9	43	38	11,3	5	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
19	—	—	—	—	—	—	—	—	39	0,311	61,2	0,174	24,3	0,714	0,406	0,400	0,77	11,2	0,15	42	350	Abgegoss. 30 c
19	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	—	—	10	27	21	5,7	6	6,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	—	5	11	26	21	5,1	5	4,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
22	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
23	—	—	10	22	17	4,6	5	5,4	47,2	—	—	—	—	—	—	—	—	12,9	—	—	—	Die freien Säuren 7,5-n.
24	—	—	10	28	19	5,1	9	9,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
25	—	—	10	35	28	7,5	7	7,5	51	0,390	48,1	0,24	35,3	0,948	0,534	0,528	0,575	14,7	0,3	4%	380	
26	20	—	10	35	30	8,1	5	5,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
28	—	—	4	36	31,5	21,3	4,5	13,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
28	40	—	1	18	18	48,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
29	—	—	—	—	—	—	—	—	59	—	—	—	—	—	—	—	—	16,2	—	—	—	
30	—	—	1	24	24	64,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Die freien Säuren 3,8-n
31	—	—	1	28	28	76	—	—	51	0,439	22,9	0,23	5,2	1,06	0,509	0,500	0,231	15,7	1,56	29,5	—	
		60%ige ↓																				
32	—	2	1	32	32	83	—	—	45,3	—	—	—	—	—	—	—	—	14,9	—	—	—	Die Stromausbeute an Form 2 fällt wegen der geringen Konz. an H_2SO_4.
33	—	15	2	34	34	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
33	30	10	4	38	38	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
34	—	—	8	37	25	8,3	12	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
34	30	—	10	38	26	7	12	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
35	—	—	10	37	25	6,8	12	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
35	30	—	—	—	—	—	—	—	46	—	—	—	—	—	—	—	—	14,9	2,8	45%	—	

Digitized by Google

250 Ah. Im Versuch 2 beobachtet man solche Fälle auch, aber sie werden kompliziert im Moment der Elektrolysenunterbrechung infolge der Erscheinungen, die durch die Schichtanwesenheit bedingt werden.

An Fig. 2 kann man folgende Regelmäßigkeiten bemerken: 1. der Hydroxylamingewinn wächst mit der Vergrößerung der HNO_3-Konzentration bis zu einer bestimmten Grenze, wo Hydroxylamin anfängt in N_2O zu zerfallen; 2. die Hydroxylaminausbeute fällt scharf und wird sogar nach der Schichtbildung negativ; 3. die Verminderung der Hydroxylaminausbeute entspricht der Vergrößerung der Ausbeuten an N_2, N_2O und Form II. Hiernach kann man sagen, daß die Konzentration der Form II auf Kosten der Konzentrationsverminderung des Hydroxylamins wächst.

Die Bildung von N_2O entspricht der Hydroxylaminzersetzung, aber hängt wenig oder gar nicht von der Schichtbildung ab. Das bedeutet, daß die Schicht nicht den Übergang von Hydroxylamin in die Form II und nicht die Zersetzung in N_2O befördert.

Die Schichtanwesenheit befördert die H_2-Entwicklung, wie dies auch eine zu geringe HNO_3-Konzentration tut. Form II bildet sich nur in Anwesenheit von Hydroxylamin bei HNO_3-Mangel und bei Schichtanwesenheit. Diese Beziehungen sind neu, sind aber leicht vom elektrochemischen und chemischen Standpunkte zu erklären. Wir müssen also nur eine Erklärung dafür finden, was eigentlich die Form 2 vorstellt und welche die Ursachen der Schichtbildung sind.

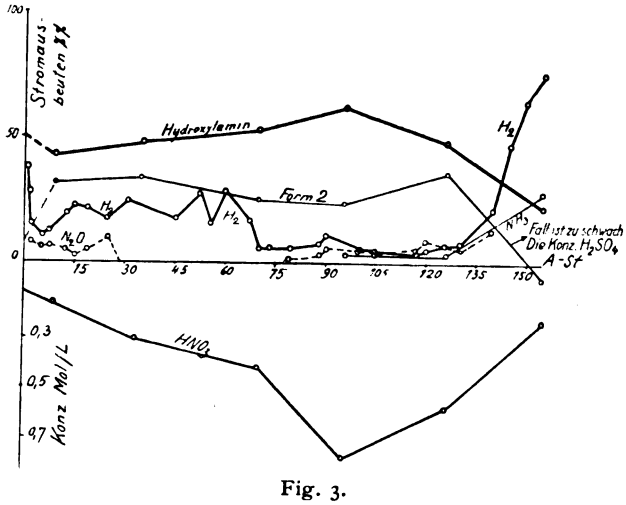


Fig. 3.

Der Versuch II wurde mit Salpetersäure durchgeführt, nachdem man sie vom Chlor durch $AgNO_3$ befreit hatte. Da der Versuch im Vergleich zum Versuch 1 eine große Unstetigkeit zeigte, wurde noch ein Versuch 3 mit Salpetersäure durchgeführt, die vorher durch die Destillation unter Zugabe von Kaliumbichromat und Blei gereinigt worden war (wie im Versuch 1).

Die Tabelle 3 zeigt im allgemeinen den Elektrolysengang ähnlich demjenigen des Versuches 1. Der Unterschied bestand nur darin, daß der Versuch bei kleinen Konzentrationen ausgeführt wurde (Maximum 0,77 Mol/l), wodurch sich die kleineren Ausbeuten erklären lassen. Ferner wurde, angefangen von 156 Ah an HNO_3 zugegossen, die durch $AgNO_3$ gereinigt worden war; von diesem Moment an verläuft die Elektrolyse bedeutend schlechter (siehe weiter über die angewandten Materialien).

In dem Versuche 3 wurde der Fall $Z = 6$ kontrolliert. Nämlich in der Kolonne 16 sind die HNO_3-Konzentrationen angegeben, die durch die Oxydation des Elektrolyten mit Permanganat erhalten wurden. Nebenbei in der Kolonne 15 sind die Konzentrationen der Form II, die nach den Gleichungen (1) und (2) unter der Annahme berechnet wurden, daß $Z = 6$, aufgeführt. Wie zu sehen ist, stimmen diese Größen sehr gut überein. Auch wird die Gleichung $Z = 6$ bestätigt, da die Größe in der Kolonne 18 sehr nahe der Summe der Größen in den Kolonnen 14 und 15 ist (mit 10 multipliziert, da in der Kolonne 18 die Kubikzentimeter der dezinormalen Lösung angeführt sind).

Über die Beziehung zwischen Form I und II bei dauernder Elektrolyse.

Oben in den Tabellen 4 und 5 sind die Elektrolysenergebnisse mit der Cu-Kathode angeführt, deren Zweck es ist, aus dem Elektrolyten HNO_3 zu entfernen. In beiden Versuchen bemerkt man am Anfang die Vergrößerung der Reduktionsfähigkeit des Elektrolyten (nach Permanganat), im weiteren die Verminderung.

Die Berechnung nach Formel (1) und (2) zeigt, daß zuerst die Konzentrationen der Form I und II steigen, dann findet der Übergang der einen Form in die andere statt, und endlich beginnen allmählich die Konzentrationen der beiden zu fallen, scheinbar infolge des vollkommenen Verschwindens von freier HNO_3.

Zur eingehenderen Untersuchung der Verhältnisse zwischen der Form I und II bei der Elektrolyse mit der Quecksilberkathode wurde der Versuch mit dem offenen Apparat durchgeführt, wobei man sich der Formeln (1) und (2) zur Konzentrationsberechnung bediente. Die Analysen und Berechnungsergebnisse sind in der Tabelle 9 und Fig. 4 gegeben. (Tabelle 9 siehe nächste Seite.)

Fig. 4 zeigt, daß sich die Formen I und II anfangs im Elektrolyten parallel ansammeln, wobei sich dazwischen der Übergang von Form I in Form II bemerkbar macht (wie im Versuch 2) z. B. bei $5^h 20'$, $11^h 30'$, $18^h 30'$. Während des Versuches fiel die H_2SO_4-Konzentration von 14,2-n im Laufe von $20^h 40'$ bis 5-n, wobei sie in eine mit Hydroxylamin und scheinbar mit Form II gebundene und teilweise in den Anodenraum überging. Bei weiterer H_2SO_4-Konzentrationsverminde-

Digitized by Google

Tabelle 9.

Kathodenvolumen 170 cm³. Kathodenoberfläche 28 cm². Strom 4 A.; $D_k = 0{,}14$ A/cm².

Zeit St.	Zeit Min.	cm³ HNO_3 zugegoss.	cm³ 0,1-n-$KMnO_4$ auf 1 cm³ Katholyten	cm³ 0,1-n-KOH auf 1 cm³ Katholyten	Volt	t° C	% Stromausb. Hydroxylamin	% Stromausb. Form 2	Konz. Mol./L Hydroxylamin	Konz. Mol./L Form 2	cm³ H_2SO_4 Sp. G. 1,41 zugegossen	Konz. freier Säuren Normalit.
1	—	8	3	1,4	6	19	97	3	0,135	0,005	—	15
1	30	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	4	7,9	2,8	—	15	60	36,5	0,222	0,058	—	—
3	30	—	14	4,3	—	—	35	36	0,295	0,135	—	—
4	20	—	16,5	5.1	—	15	48	20	0.352	0,158	—	—
5	20	2	23	6	6	11	−17,7	+79,9	0,325	0,275	—	—
6	20	3	27,5	7.1	5,6	15	37	39	0.378	0,332	—	—
7	20	5	32,8	8,2	—	15	22,5	54,4	0.41	0,41	—	—
8	30	2	36,8	9,6	—	15	65	22	0,52	0,44	—	—
9	30	5	40	10,8	—	13	73,1	10,3	0,620	0,46	—	—
10	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	30	4	42,7	12,1	—	13	88,6	1,2	0,748	0,462	—	—
11	30	—	44	11,9	—	10	−43,1	22,6	0,685	0,515	—	—
12	30	—	48,9	13,3	—	15	46,8	35,6	0.773	0,557	—	—
		2	—	—	—	13	—	—	—	—	—	—
13	30	4	52,7	14,4	—	15	47,2	28,2	0,842	0,598	—	—
15	30	—	62,7	16,5	—	15	47	33	0,908	0,742	—	6
16	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
17	—	2	68	17,5	—	16	11	59	0,925	0,825	—	—
17	30	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	30	—	70,3	17,8	—	13	−9	26	0,910	0,870	—	—
20	40	—	74,7	20,7	—	12	+102	−11,3	1,238	0,832	—	5
21	40	—	64,4	21,5	—	—	+258	−202	1,615	0,535	—	—
22	40	—	61,7	21,6	—	—	+ 57	− 50	1,698	0,462	—	4
23	40	—	58,4	20,5	—	—	− 76	− 1	1,59	0,46	—	3,5
24	40	—	68,1	21,6	—	—	− 36	+ 113	1,540	0,62	—	—
26	10	—	66,3	20,7	—	13	− 43	—	1,45	0,62	—	2,9
26	40	2	55,7	19	—	—	+ 5	−243	1,458	0,442	2	—
27	40	—	67	19	—	—	−160	+160	1,175	0,725	2	—
28	40	—	48	17	—	—	+107	−256	1,35	0,350	2	—
29	40	1	53	17	—	—	− 85	+ 86	1,225	0,475	—	—
30	20	—	54	15,7	—	—	+470	+144	1,005	0,565	8	4
30	50	—	43,4	15,2	—	—	—	—	1,200	0,325	6	—
31	05	—	48,4	14,7	—	—	—	—	0,995	0,475	—	—
31	20	—	42,2	14,5	—	—	—	—	1,12	0,33	—	—
		Katholyt 24 St. nach Beendigung der Elektrolyse.										
		47	19,5	—	—	—	—	—	1,001	0,45		

rung scheint der Übergang der Form II in Form I möglich, wie es bei 20h 40′, 21h 40′, usw. beobachtet wurde. Die Berechnung der Stromausbeute liefert hier Werte von mehr als 100%. Daraus muß man schließen, daß die Reaktionen nicht den elektrochemischen, sondern den rein chemischen Weg gehen. Eine sehr günstige Wirkung auf die Schnelligkeit dieser Verwandlung und auf ihre Richtung haben sehr kleine Konzentrationsveränderungen von H_2SO_4 und HNO_3, wie man aus den Versuchsergebnissen zum Ende hin nach 26h ersehen kann. Der Elektrolyt wird höchst wechselnd, was die Konzentrationen der Form I und II anbetrifft.

Scheinbar existieren enge Grenzen für Säure-Konzentrationen, Temperaturen und vielleicht für die Quecksilberoberfläche, wobei vorzugsweise der Übergang der Form II in Form I und umgekehrt vor sich geht.

So ist der Übergang der Form II in I möglich bei recht kleinen H_2SO_4 Konzentrationen, weniger als 30 bis 20% (4 bis 5 n) n nur in Gegenwart von HNO_3.

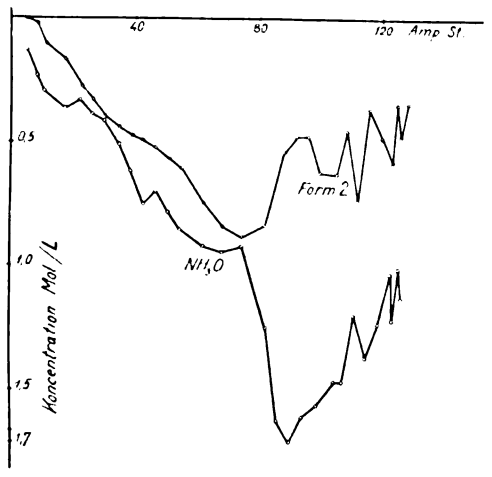


Fig. 4.

In der Beschreibung des größten Teiles seiner Versuche führt Tafel[1]) keine Stromausbeuten an. Unsere Berechnungen nach den Ergebnissen von Tafel zeigen die mittlere Stromausbeute in einem Falle von 60%, in einem anderen von 10 bis 15%. Die von uns nach den von Tafel angezeigten Bedingungen gemachten Versuche, nämlich unter Anwendung einer amalgamierten Bleikathode und einer Stromstärke von 24 A, führten uns zu anderen Resultaten als Tafel. Es war der Materialausgang ungefähr nur halb so groß. Die mittlere Stromausbeute war 10 bis 20%, sie schwankt stark, abhängig vom Elektrolysengang: nach Tafel wird die Zugabe von HNO_3 in sehr kleinen Portionen vorgenommen mit der Absicht, daß man während 2 Stunden der Elektrolyse die theoretische Menge zugießt. Deswegen ist am Anfang des Versuches die HNO_3-Konzentration gering und die Stromausbeute weniger als 10%. In der Mitte des Versuches sammelt sich HNO_3 an und die Stromausbeute steigt bis 40 und 50%. Nach der Beendigung des HNO_3-Zufließens fällt die Stromausbeute allmählich und ist besonders gering am Ende, wo die Reste von HNO_3 entfernt werden.

Bei diesen Versuchen erhielt man im Katholyten nur Hydroxylamin ohne einer bemerkbaren Anwesenheit der Form II. In seiner Arbeit zeigt Tafel, daß man an Quecksilberkathoden bessere Resultate erzielt, als an Bleikathoden. Scheinbar richtet sich Tafel dabei nur nach der Titration des Elektrolyten, indem er für Hydroxylamin die Mischung der Formen I und II hielt, weil er bei

[1]) Tafel, loc. cit. Anm. 1 S. 70.

Digitized by Google

den Versuchen, das Hydroxylamin aus dem Katholyten auszuscheiden, nur eine geringe Menge erhielt, da Form II beim Entfernen der H_2SO_4 durch $BaCl_2$ und beim nachfolgenden Abdampfen zerfallt.

Im kalten und saueren Katholyten erhält sich die Mischung von Form I und II, nach unserer Beobachtung, unverändert eine grenzenlos lange Zeit, während die saure Hydroxylaminlösung ohne Beimischung von Form II allmählich ihre Reduktionseigenschaften beim Stehen verliert.

Hiernach scheint die Form II in bezug auf Form I konservierende Eigenschaften zu haben. Aber es gelang nicht, die Form II für sich zu erhalten.

Über die Kathodenschicht.

Durch das gegenseitige Ausschließen der verschiedenen Bedingungen, die die Schichtbildung begünstigen (die Quecksilberoxydation durch HNO_3 mit der Bildung von schwer löslichen O-Salzen, die Anwesenheit von Niederschlägen der Amidosulfosäuren, Pulverschicht des abfallenden Diaphragmas, Beimischung fremder Metalle bei der Lösung von Elektroden usw.) ist erwiesen worden, daß die Anwesenheit der Kautschukpfropfen oder Röhren im Apparate scheinbar auch die Bildung der Schicht von sehr dünner Struktur am Quecksilber bedingen, die einem idealen Diaphragma nahekommt. Es ist noch nicht bewiesen worden, woraus so eine Schicht besteht. Unter dem Mikroskop bemerkt man eine gleichmäßige trübe, graue Masse, die sich gewöhnlich in gleichmäßiger Bewegung befindet, dazwischen in einigen Häufchen sich ansammelnd, die unter gewissen Bedingungen wieder auseinanderfließen. Infolge der oben angeführten Eigenschaften aller mechanischen Pulver, sich am Quecksilber in den Punkten ihrer Berührung mit der Lösung anzusammeln, kann sich eine dichte Schicht auch aus den kleinsten abfallenden Teilchen des Tondiaphragmas bilden. Im weiteren wäre es von Nutzen, die Wirkung des mechanischen Rührens des Elektrolyten, das die Schichtverdichtung verhindern soll, zu studieren.

Außer den von uns gemachten Versuchen kann man noch in der Literatur eine Anweisung finden, die zeigt, daß die verschiedenen Eigenschaften des als Kathode verwendeten Quecksilbers von seiner Reinheit abhängig sind. Es fand nämlich Sihvonen[1]), indem er die Frage von seiten der Potentialuntersuchungen betrachtete, daß das destillierte Quecksilber ein anderes Potential hat, als das nur gewaschene. Uns scheint es, daß bei Sihvonens Versuchen das gewaschene Quecksilber eine Schicht an seiner Oberfläche hatte.

Es wurde beobachtet, daß die Schichtbildung von dem Umstand abhing, wie HNO_3 gereinigt wurde (siehe die Bemerkung zum Versuche 3). Die käufliche HNO_3 — die konzentrierte —, gereinigt durch $AgNO_3$, um sie vom Chlor zu befreien, gibt fast immer eine Schicht am Quecksilber bei der Elektrolyse, trotz der mehrfachen Destillation nach dem Ausscheiden von AgCl.

Wurde hingegen die HNO_3 durch doppelte Destillation gereinigt, so gibt es keine Schicht am Quecksilber. Ob hier die möglichen Spuren von Ag ungünstig oder die Bleispuren günstig wirken, ist nicht bekannt; wie schon oben bemerkt wurde, bringt die chemische Reinigung und die Destillation des Quecksilbers keinen besonderen Nutzen.

Über die Eigenschaften der Elektrolyte, die Hydroxylamin und die Form II enthalten, und über die Natur der letzteren.

Wie schon bemerkt wurde, besitzen unsere Elektrolyte Eigenschaften, die sich von den Eigenschaften der Hydroxylaminlösung in H_2SO_4 unterscheiden, insofern nämlich beim Titrieren mit $KMnO_4$ viel mehr verbraucht wird als beim Titrieren von Hydroxylamin. Außerdem gibt die Permanganattitration stets größere Resultate als die Alkalititration, während die Kontrolltitrationen der reinen Hydroxylaminsalze, in H_2SO_4 gelöst, stets ähnliche Resultate ergaben.

Nebenbei wurde ein wichtiger Fall beobachtet: Elektrolyte, die die Form II, wenn auch in kleinen Mengen enthalten, scheiden J beim Zugießen von KJ-Lösung aus. Beim Zugießen von alkoholischer J-Lösung erfolgt im ersten Moment die Entfärbung von J (Hydroxylaminwirkung), aber dann scheidet sich J wieder sogleich aus. Das letztere kann man nur der Wirkung von Form II zuschreiben. Also ist die Form II ein Oxydationsmittel in bezug auf KJ und ein Reduktionsagens in bezug auf $KMnO_4$. Die letztere Folgerung könnte man bestreiten, weil viele Oxydationsmittel $KMnO_4$ entfärben. Z.B. H_2O_2, $H_2S_2O_8$ usw. Es ist aber doch schwierig, sich bei solchen Oxydationsmitteln die konservierende Wirkung auf Hydroxylaminlösung vorzustellen, die die Form II zeigt.

Also kann man annehmen, daß Form II auch Reduktionseigenschaften besitzt. Da sie sich aber bei der Elektrolyse nur bei Hydroxylaminanwesenheit bildet, so muß man annehmen, daß sie ein Hydroxylaminderivat ist, ein Produkt seiner Oxydation, oder Assoziation mit Sulfogruppen.

Von mehreren Sulfohydroxylaminverbindungen muß man nun die in Betracht ziehen, die in der H_2SO_4-Lösung mehr oder weniger beständig sind und auch der Bedingung $y = z = 6$ nahe stehen.

In diesem Sinne kommen in Betracht Hydroxylaminisomonosulfosäure, und die weniger beständige Hydroxylaminmonosulfosäure.

Unter anderem kann man im Elektrolyten auch die Anwesenheit einiger Produkte der HNO_3-Reduktion oder des Hydroxylaminzerfalls voraussetzen, wie untersalpetrige Säure und Amidosulfonsäure.

Entsprechend den chemischen Eigenschaften

[1]) V. Sihvonen, loc. cit. S. 5, 31.

Digitized by Google

der oben angegebenen Verbindungen[1] [2] [3] [4] [5] [6] wurden von uns die entsprechenden Versuche mit den Elektrolyten gemacht, die folgende Eigenschaften zeigten, die wir mit den bereits oben beschriebenen anführen.

a) Die Elektrolyte werden bei Zimmertemperatur mit $KMnO_4$ und Alkali titriert, entsprechend den oben beschriebenen Versuchen, die durch die Formeln 1, 2 und 3 ausgedrückt sind.

b) Die Elektrolyte scheiden J aus KJ aus.

c) In Elektrolyten mit unvollkommen zerlegter HNO_3 erfolgt beim Stehen bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit ein geringer Übergang der Form II in Form I, was daraus geschlossen wird, daß an $KMnO_4$ geringere Mengen gebraucht werden, während die Alkalititration unverändert bleibt. Im weiteren bleibt die Lösung eine unbestimmte Zeit hindurch in bezug auf $KMnO_4$ und Alkali gleichwertig. Das langdauernde Erwärmen des Elektrolyten überführt die Form II in Form I, das kurzdauernde Wärmen bewirkt keine Veränderung.

d) Beim Neutralisieren der freien H_2SO_4 im Elektrolyten und beim sofortigen Wiederansäuern mit H_2SO_4 verändert sich der Gehalt an Form I und II nicht. Beim Ansäuern mit HCl geschieht eine langsame Zersetzung der Form II, die durch Erwärmen stark beschleunigt wird.

e) Nach der Neutralisation fast der ganzen freien H_2SO_4 durch Alkali mit Methylorange als Indikator vermindert die Lösung beim Stehen bei Zimmertemperatur allmählich ihre Wirkung gegenüber $KMnO_4$ und bleibt unverändert gegenüber Alkali, d. h. es findet der Übergang von Form II in Form I statt. Ungefähr nach einer Woche geben die beiden Arten der Titration zutreffende Resultate, d. h. der Elektrolyt läßt sich so titrieren, wie reines Hydroxylaminsulfat. Die Lösung hört auf, J aus KJ auszuscheiden. Daraus kann man schließen, daß ein vollkommener Übergang von Form II in Form I stattgefunden hat.

f) Gibt man Alkali im Überschuß zum Elektrolyten und gießt man dann konzentrierte H_2SO_4 dazu, so entsteht SO_2 (Reaktion der Sulfosäure[7]).

g) Die Reaktion auf Sulfosäure mit HNO_3 läßt keine Schlüsse ziehen, da das anwesende Hydroxylamin stört[8].

h) Die Reaktion von Raschig mit Pirrol[1] auf Monosulfosäure gibt positive Resultate, ist aber nicht besonders charakteristisch, da auch HNO_3, die im Elektrolyten ist, dieselbe Reaktion aufweist.

Die beschriebenen Eigenschaften der Elektrolyte erlauben, die Form II als die Verbindung des Monosulfosäuretyps, und am nächsten als seine Isoform oder als die Mischung beider Säuren zu betrachten.

Isomonosulfosäure, von Raschig entdeckt[2] und recht ausführlich von Sommer und seinen Mitarbeitern studiert, wird als Peramidosäure NH_2OSO_2OH angenommen[3].

Ihre Oxydationseigenschaften scheinen im Widerspruch zu ihrer Bildung beim Prozeß der elektrolytischen Reduktion zu stehen.

Aber man kann sich ihre Bildung analog der Bildung der Derivate der Karoschen Säure aus Hydroxylamin und Bisulfat vorstellen, z. B. Raschig[4] zeigt, daß bei Gegenwirkung von Hydroxylamin und Bisulfat in saurer Lösung ein Zwischenprodukt — Diamid der Überschwefelsäure oder Karosäure — sich bildet. Bei Schichtanwesenheit und bei Mangel an HNO_3 kann an der Quecksilberkathode eine teilweise Reduktion von H_2SO_4[5] gemeinsam mit HNO_3-Reduktion zu Hydroxylamin stattfinden und die sekundären Reaktionen der Reduktionsprodukte zur Bildung von Hydroxylaminisomonosulfosäure führen.

Man kann ferner annehmen, wenn es auch wenig wahrscheinlich ist, daß diese Säure sich aus Hydroxylamin und Karosäure bildet, welch letztere nach Möglichkeit im Anodenraum entstanden sein könnte und infolge Diffusion mit Hydroxylamin in Wechselwirkung tritt. Da aber bei der Elektrolyse mit Pb Kathode im Katholyten die Form II sich nicht entdecken läßt, so ist wahrscheinlich die Bildung der Form II an die Quecksilberkathode gebunden.

Der von uns oben angenommene Fall $y = 6$ wird für beide Hydroxylamin-monosulfosäuren anwendbar, da die beiden fähig, sind zu Hydroxylamin und H_2SO_4 zu hydrolysieren.

Einige oben von uns beschriebene Eigenschaften erinnern an Hyponitriteigenschaften, z. B. die Oxydation durch Permanganat zu HNO_3[6] und der

---

[1]) Abeggs Handbuch III, S. 119, 126 (1907). (Divers und Haga.)

[2]) Raschig, Chem. Ztrbl. II, 16, 292, 448 (1924).

[3]) Gmelin-Krauts, Handbuch Bd. I, 1, S. 693 (1907).

[4]) Die Hyponitritbildung bei HNO_3-Reduktion wurde von vielen Autoren beobachtet (siehe E. Müller, J. Weber, Ztschr. Elektrochem. **9**, 955 (1903).

[5]) Ber. **39**, 245.

[6]) F. Sommer und H. G. Templin, Ber. **47**, 1221; F. Sommer, O. F. Schulz und M. Nasson, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **147**, 142.

[7]) Abeggs Handbuch III, 3, S. 119, 196 (1907). (Divers und Haga.)

[8]) Abegg, ibid. S. 97.

[1]) Raschig, Chem. Ztrbl. **2**, 449 (1924).

[2]) Berichte **39**, 245.

[3]) F. Sommer und H. G. Templin, Ber. **47** (1921); F. Sommer, B. F. Schulz und M. Nassau, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **147**, 142.

[4]) Chem. Ztrbl. **2**, 1070 (1924).

[5]) Die H_2SO_4-Reduktion wurde von uns im Versuche beobachtet. Die Lösung von Na_2SO_4 bei Quecksilberkathode ohne Diaphragma wurde der Elektrolyse unterworfen. Dieses Salz wurde bis Schwefelwasserstoff reduziert.

[6]) Raschig, Chem. Ztrbl. **2**, 293 (1924), Über die Oxydation des Hyponitrits zu HNO_3; 292 bis 293, Über die untersalpetrige Säure.

Digitized by Google

Alkalititration mit Phenolphthalein[1]). Allein es ist schwer, sich die Anwesenheit von bedeutenden Konzentrationen der in stark sauren Lösungen unbeständigen untersalpetrigen Säure und ihrer Salze vorzustellen. Außerdem sollte für Hydronitrit $y = 8$ und $z = 4$ sein, was durch die Versuche nicht bewiesen wurde.

Die Amidosulfosäure spielt hier auch keine Rolle, wegen ihrer viel zu großen Inaktivität und entspricht der Gleichung $y = z = 6$ auch nicht.

Am nächsten entspricht der Form II die Hydroxylaminisomonosulfosäure. Die von uns nach dem Rezept von Sommer hergestellte Mischung der Peramidosäure mit Hydroxylamin in H_2SO_4-Lösung zeigt vollkommen dieselben Eigenschaften.

Allein nach Sommer läßt sich die reine Peramidosäure mit Alkali ganz ähnlich mit Phenolphthalein, wie auch mit Methylorange als Indikator titrieren. Die Form II, wie wir es gesehen haben, wird verschieden titriert, d. h. sie zeigt die gebundene Säure, wie es bei schwefelsaurem Hydroxylamin der Fall ist.

In Analogie mit schwefelsaurem Hydroxylamin $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ kann man sich die Verbindung $(NH_2OSO_3H)_2H_2SO_4$ vorstellen. Um sie zu erhalten, muß man zur Lösung der Peramidosäure die Schwefelsäure zugießen. Und in Wirklichkeit erhält man so eine gebundene Schwefelsäure, wenn man sie zur vorbereiteten Peramidosäure gibt.

Hiernach muß man annehmen, daß die Form II in unseren Elektrolyten das schwefelsaure Isomonosulfohydroxylamin ist.

Einige Anmerkungen zum analytischen Teil.

Die Titration mit Permanganat wurde in der Kälte ausgeführt, da beim Erwärmen infolge der Oxydationswirkung der im Elektrolyten anwesenden HNO_3 unbeständige Resultate erhalten wurden. Der kleine Fehler beim Titrieren in der Kälte, im Vergleich zu dem in der Wärme, spielt bei unseren Versuchen keine Rolle. Beim Titrieren in der Kälte wird das reine Hydroxylamin nicht bis HNO_3 und HNO_3 oxydiert[2]). Das chemisch reine Hydroxylamin (Firma Merck) ergab ähnliche Resultate für den Hydroxylamingehalt wie durch dieses Titrieren, so auch parallel mit Alkali. Nach dem Titrieren mit Permanganat enthielt die Lösung keine HNO_3. Es wurde beobachtet, daß beim Stehen dieses Präparat (kristall. Hydroxylamin H_2SO_4) im Laboratorium unter Korkverschluß, sich nach einigen Monaten anders titrieren ließ, sowohl nach der einen wie auch nach der anderen Methode. Nach dem Titrieren enthielt die Permanganatlösung HNO_3. Daraus folgt, daß das schwefelsaure Hydroxylamin sich selbständig beim Stehen ändern, in eine andere Form übergehen kann (aber nicht in Form II, da die Lösung sich bald ändert, beim Stehen zerfällt).

[1]) Chem. Ztrbl. 2, 292 (1924), Das Titrieren von Hyponitrit.

[2]) Vgl. Raschig, Chem. Ztrbl. II, 600 (1924).

Die Gasanalysen wurden in Büretten — Durchmesser 25 mm — ausgeführt, weswegen bei sehr kleinen Beimengungen der Gase, wie es oft bei N_2O der Fall ist, große Fehler entstehen können, aber im Verhältnis zur Gesamtstromausbeute aller Produkte blieb dieser Fehler in denselben Grenzen wie früher.

Seine Haupteigenschaften sind folgende: die von Raschig, Sommer und anderen beobachtete Eigenschaft der reinen Peramidosäure, J_2 aus KJ auszuscheiden. Dann die von uns gefundene Eigenschaft der Lösung von Peramidosäure, durch Permanganat zu HNO_3 zu oxydieren, und seine Eigenschaft, die gebundene H_2SO_4 bei Alkalititration mit Phenolphthalein abzugeben.

Über die praktische Anwendung.

Da die Elektrolyse mit Quecksilberkathoden bei den beschriebenen Bedingungen recht hohe Strom-, Material- und Energieausbeuten liefert, so kann in einigen Fällen die elektrochemische Methode der Hydroxylamingewinnung sehr vorteilhaft sein.

Die Elektrolyse soll so lange dauern, bis der größte Teil der freien Schwefelsäure sich mit den Reduktionsprodukten verbindet, z. B. bis die Konzentration der freien Schwefelsäure 3 bis 4-n geworden ist.

Die Zugabe von HNO_3 muß auf so eine Weise reguliert werden, daß ihre Konzentration bei der Elektrolyse nahezu 1-n ist. Gegen Ende der Elektrolyse muß man die Zugabe so unterbrechen, daß die HNO_3 nach Beendigung fast ganz verschwunden ist. Ihren Rest muß man durch Elektrolyse mit Cu-Kathode entfernen.

Die Elektrolyse wird bei $D_k = 0{,}25$ A/cm² und $t^0 = 14$ bis 16 °C ausgeführt. Bei einer Stromkonzentration von 10 A/l wird eine geringe Kühlung ohne Rühren des Katolyten verlangt, also ist die Apparatur nicht kompliziert.

Periodisch beim Ansammeln eines bestimmten Volumens des Elektrolyten wird die Isomonosulfosäure in Hydroxylamin durch Hydrolyse übergeführt. Das letztere wird durch Kochen des Elektrolyten oder bequemer durch Neutralisieren der freien H_2SO_4 (z. B. durch BaO mit Methylorange als Indikator) mit nachfolgendem Erwärmen der Lösung erreicht. Der Niederschlag $BaSO_4$ wird abfiltriert und das schwefelsaure Hydroxylamin zur Kristallisation gebracht.

Die mittlere Energieausbeute eines Versuches kann man auf folgende Weise berechnen: Enthält die Anfangslösung 15-n-H_2SO_4 und nach Beendigung des Versuches noch 3-n freie H_2SO_4, so ist der mittlere Stromausgang an Hydroxylamin nahezu 70%. Ziehen wir in Betracht, daß der theoretische Stromausgang — 0,205 g Hydroxylamin auf 1 Ah und die mittlere Elektrolysenspannung 6 V beträgt, so erhalten wir einen Energieausgang von $6 \cdot 0.205 \cdot 0{,}7 = 41{,}8$ kWh/kg Hydroxylamin oder 16,7 kWh/kg des schwefelsauren Hydroxylamin in der Lösung.

Digitized by Google

Zur Ergänzung führen wir einige Beispiele der Hydrolyse des Elektrolyten an.

Beim Kochen während einer Stunde des Elektrolyten in starksaurer Lösung verändern sich die Konzentrationen des Hydroxylamins und die Formen ändern sich entsprechend 1,33 und 0,44 bis 1,58 und 0,27 Mol pro Liter.

Beim Kochen während einer Stunde in schwachsaurer Lösung ist die Veränderung vou 1,33 und 0,44 bis 1,02 und 0,83.

Beim wöchentlichen Stehen bei Zimmertemperatur des schwachsauren Elektrolyten (0,5-n H_2SO_4) ist die Veränderung von 1,12 und 0,68 bis 1,33 und 0,47.

Im neutralisierten Elektrolyten mit Methylorange als Indikator, während 24 Stunden bei Zimmertemperatur sind die Veränderungen von 1,12 und 0,68 bis 1,62 und 0,18.

Ist die Hydrolyse vollkommen verlaufen, so zerfällt das in der neutralen Lösung gebliebene Hydroxylamin und die Form II wird 13,2 cm^3 0,1 n-NaOH-Lösung verbrauchen. Nach dem Neutralisieren durch BaO und späterem Abfiltrieren dauert die Hydrolyse noch ungefähr 10 Tage an; zum Titrieren von 1 cm^3 der Lösung werden 13,1 cm^3 desselben Alkali verbraucht. Nachdem gibt die Titration nach 3 Tagen nur 7,6 cm^3 und am 4. Tage 6,0 cm^3.

Zusammenfassung.

Es wurden eine Reihe von Versuchen der elektrolytischen Reduktion von HNO_3 in schwefelsaurer Lösung mit Anwendung der Quecksilberkathode durchgeführt.

1. Es wurde bei der Elektrolyse gemeinsam mit Hydroxylamin eine andere Stickstoffverbindung entdeckt, die ihrer Eigenschaft nach und beim Vergleich ihrer Stromausbeuten sich als schwefelsaures Isomonosulfohydroxylamin $(H_2N \cdot OSO_3 \cdot H)_2H_2SO_4$ erwies.

2. Diese Verbindung entsteht im Elektrolyten nur in Gegenwart von Hydroxylamin. Seine Bildung wird durch niedrige HNO_3-Konzentration befördert. Ähnlich der Peramidosäure scheidet sie J aus der sauren KJ-Lösung aus. Beim Titrieren mit Permanganat in der Kälte wird sie zu HNO_3 oxydiert. Die verbundene Schwefelsäure läßt sich durch Titration mit Alkali, Phenolphthalein als Indikator, bestimmen, ähnlich der gebundenen Schwefelsäure des Hydroxylaminsulfats. Beim Erwärmen der Elektrolyte wird diese Verbindung zu Hydroxylamin hydrolysiert. Die Hydrolyse wird stark beschleunigt, wenn man im Elektrolyten die vorhergehende Neutralisation der freien H_2SO_4 durch Alkali mit Methylorange als Indikator vornimmt. Die Isoverbindung wird durch die Wirkung der Salzsäure, wie auch der Chlorsalze und besonders rasch beim Erwärmen zerstört. Die Elektrolyte, in denen diese Verbindung anwesend ist, behalten ständig ihren Gehalt beim Stehen bei Zimmertemperatur während einer unbestimmt langen Zeit.

3. Die Stromausbeute an Hydroxylamin wird mit der Vergrößerung der H_2SO_4-Konzentration im Elektrolyten und mit der Vergrößerung der HNO_3-Konzentration bis zu bestimmten Grenzen erhöht: nämlich, wenn die H_2SO_4-Konzentration höher als 15 bis 16-n ist, so stört in Gegenwart von HNO_3 die Arbeit eine zu große Oxydations- und Lösungsfähigkeit der Quecksilberkathode. Bei der Vergrößerung der HNO_3-Konzentration höher als 1-n vergrößert sich stark die Entstehung von Stickstoffoxyden bei der Elektrolyse. Die Verkleinerung der H_2SO_4-Konzentration auf Beträge unter 3 bis 4-n vermindert stark die Stromausbeute.

Bei den wirksamsten Säurekonzentrationen (5 bis 15-n H_2SO_4 und 1-n HNO_3) ist $D_k = 0{,}1$ bis 0,2 A/cm^3 und $t^0 = 13$ bis 16 °C am günstigsten. Alle Ergebnisse wurden ohne Rühren des Elektrolyten erhalten.

Es gelingt die Elektrolyse mit der Anfangskonzentration an H_2SO_4 von ungefähr 15-n und der Endkonzentration 3 bis 4-n mit der Mittelstromausbeute von 60 bis 70% und demselben Materialausgang durchzuführen, wobei die Endkonzentration des Hydroxylamins ungefähr 1,5 Mol/l ist.

4. In einigen Fällen der Elektrolyse (die Anwendung der Materiale mit einigen Beimischungen usw.) wird die HNO_3 an der Quecksilberkathode nicht reduziert; es findet eine fast 100%ige Entwicklung von Wasserstoff statt, bei größerer HNO_3-Konzentration die Entwicklung von Stickstoffoxyden. In solchen Fällen wurde von uns eine schwachsichtbare Schicht an der Kathode beobachtet. Die Fähigkeit, die Reduktion zu verhindern, wurde in solchen Fällen von uns der diaphragmierenden Wirkung der Schicht zugeschrieben.

Die Anwesenheit von sehr kleinen Spuren der letzteren vergrößert stark die Stromausbeute, die der Bildung der Isoverbindung zukommt. Am Ende der Elektrolyse, wenn die H_2SO_4-Konzentration klein ist, beobachtet man eine große Unbeständigkeit in den Konzentrationen des Hydroxylamins und der Isoverbindung, eine rasche Verwandlung einer Form in die andere.

5. Die Elektrolyse mit der Anwendung der Cu-Kathode in Einverständnis mit Tafel stellt einen bequemen Weg zur Entfernung der Reste der freien Salpetersäure aus dem Elektrolyten dar, da Hydroxylamin und die Isoverbindungen dabei nicht reduziert werden, aber HNO_3 zu NH_3.

6. Unsere Versuche mit Pb-Kathode im Apparate, ähnlich denjenigen bei Tafel, bestätigen im allgemeinen seine Ergebnisse, wenn auch von uns eine etwas kleinere Mittelstromausbeute erhalten wurde; auch die Mittelmaterialausbeute ist sehr klein (ungefähr 20%). Die Anwesenheit von Isoverbindungen bei den Versuchen mit Pb-Kathode wurde nicht festgestellt.

(Eingegangen 14. Dezember 1928.)

Digitized by Google

ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN ABSCHEIDUNG DES CHROMS AUS WÄSSRIGEN CHROMSÄURELÖSUNGEN

Von *Erich Müller* und *Per Ekwall*.

In vielen Arbeiten, die sich mit der Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen befassen, wird der Bildung eines Diaphragmas oder eines Films aus einer schwer löslichen Chromverbindung auf der Kathode eine maßgebliche Rolle für die Erscheinungen zugeschrieben.

Es ist nämlich eine der überraschendsten Tatsachen, daß völlig reine Chromsäure an einer glatten Platinkathode praktisch überhaupt nicht reduziert wird, trotzdem sie eines unserer stärksten Oxydationsmittel ist. An sich ließe sich das vielleicht auf eine Schwierigkeit in dem Reaktionsverlauf

$$HCrO_4' + 7\,H^{\cdot} - 3\,F \rightarrow Cr''' + 4\,H_2O$$

selbst zurückführen, wenn nicht an einer Kohlekathode die Reduktion auch in reiner Chromsäure zu bewerkstelligen wäre. Hinzu kommt noch, daß eine in Chromatlösungen kathodisch polarisierte Platinkathode die Fähigkeit verliert, andere Oxydationsmittel elektrolytisch zu reduzieren. Dies und noch eine große Zahl anderer Erscheinungen, auf welche früher[1]) schon hingewiesen wurde, scheinen zur Zeit nicht anders gedeutet werden zu können, als durch die Annahme einer die Kathode bedeckenden, nicht leitenden Schicht, die die reduzierbaren Anionen nicht auf die Kathode gelangen läßt.

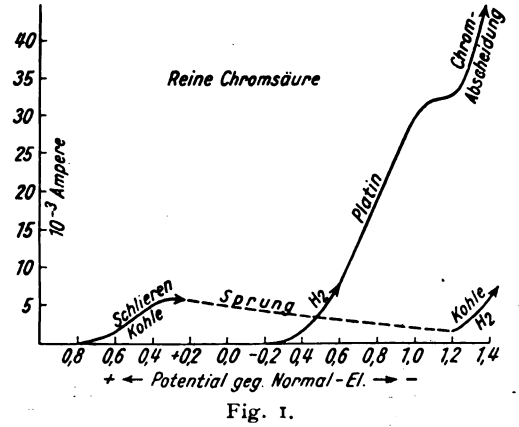


Fig. 1.

Viel wäre zur Stütze dieser Auffassung gewonnen, wenn es gelänge, eine solche Schicht sichtbar zu zu machen. Dies war das Ziel, das wir verfolgten, indem wir glatte Platinelektroden auf wechselnde Potentialwerte kathodisch polarisierten und danach unter dem Mikroskop betrachteten[2]).

Fig. 1 ist die Wiedergabe einer früher[1]) mitgeteilten kathodischen Stromspannungskurve am glatten Platin und an Kohle in reiner Chromsäure. Die Wasserstoffentwicklung beginnt am Platin bei etwa — 0,4 Volt, die Chromabscheidung bei etwa — 1,2 Volt. Eine Schlierenbildung, also Reduktion zu Cr(3) findet nicht nennenswert statt. An der Kohlekathode dagegen beginnt Schlierenbildung schon bei + 0,8 Volt. Der letzte Umstand ist ein Zeichen, daß die Reduktion zu Cr(3) schon bei sehr positiven Potentialwerten stattfinden kann. Sollte also untersucht werden, ob das Ausbleiben der Reduktion am Platin auf einer Schichtenbildung beruht, so war das ganze Gebiet von + 0,8 abzutasten.

Zu den Versuchen diente folgender Apparat. Ein würfelförmiges Glasgefäß (2 × 3 × 2 cm) wurde mit der stets 20 %igen Chromsäure beschickt. Durch eine im Innern befindliche spiralförmig gewundene Glasröhre floß zwecks Konstanthaltung der Temperatur ständig Leitungswasser. Anode und Kathode waren gleich große (2 × 1 cm) neue, blanke Platinbleche, die an den Schmalseiten des Troges plan gegenüberstanden. Dicht hinter der Kathode mündete ein capillar ausgezogenes Heberrohr, dessen Ende an der Rückseite anlag und das die Verbindung zu einem mit derselben Chromsäure gefüllten Zwischengefäß vermittelte. Dieses war wieder mit einem mit n-KCl gefüllten Heber mit der Normal-Kalomelelektrode in Kommunikation. Die Rückseite der Kathode und die obere Hälfte der Vorderseite waren mit reinem Paraffin überzogen. Die Stromstärke zwischen Anode und Kathode wurde jeweils so reguliert, daß letztere auf die Dauer des Versuches ein konstantes gewünschtes Potential gegen die Kalomel-Normalelektrode zeigte. Letzteres wurde in der üblichen Weise durch Kompensation gemessen bzw. kontrolliert und findet sich bei den Bildern unter ε verzeichnet.

Bei den Versuchen kam es darauf an, eine reine, vor allen Dingen SO_4''-freie Chromsäure zu verwenden und dieser dann im Bedarfsfalle dosierte Mengen SO_4'' hinzuzusetzen. Die peinlichst gereinigte Chromsäure wurde zu dem Ende noch mit wenig Bariumhydroxyd versetzt und, nach Abschei-

---

[1]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 401 (1926).

[2]) Die ersten in dieser Richtung liegenden Versuche wurden durch Herrn Dr. Götting vor etwa zwei Jahren im hiesigen Institut durchgeführt, wurden aber durch dessen Übertritt in die Technik unterbrochen. Die von ihm aufgenommenen Mikrophotogramme zeigten mit den hier gebrachten im allgemeinen, soweit sie dieselbe Zusammensetzung des Elektrolyten betrafen, Übereinstimmung. Nur konnte er schon von — 0,4 Volt ab in reiner Chromsäure mikroskopisch sichtbare Überzüge erhalten, während uns das erst bei — 0,7 Volt gelang. Trotzdem stimmt sein Befund mit dem unsrigen insoweit überein, als vor dem Potential der Wasserstoffentwicklung, das kurz vor — 0,4 Volt gelegen ist, auf der Kathode nichts zu sehen ist.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 401 (1928).

Digitized by Google

dung des $BaSO_4$ in der Hitze, durch ein Schottsches Glasfrittenfilter filtriert. SO_4'' konnte darin nicht mehr nachgewiesen werden. Nur bei Einhaltung peinlichster Sauberkeit (Fernhaltung von Staub) und konstanter Temperatur konnten reproduzierbare Werte erhalten werden.

Die Zeitdauer der Polarisation ist jeweils unter *P. Z.* bei den Bildern angegeben. Nach Beendigung derselben wurde die Kathode vorsichtig herausgenommen, mit destilliertem Wasser gut abgespült und nach dem Trocknen an der Luft im Mikroskop unter Verwendung eines Vertikalilluminators untersucht und gegebenenfalls photographiert (50fache Vergrößerung).

Ergebnisse.

A. In reiner Chromsäure.

Unterhalb der Wasserstoffentwicklung ist keinerlei Veränderung der Platinoberfläche festzustellen. Erst oberhalb derselben bei — 0,7 Volt erscheint ein dünner gelber, in Felder geteilter Überzug (Bild 1 und 2 von verschiedenen Stellen). Steigert man das Potential weiter, so wird derselbe deutlicher (Bild 3) und erscheint an den Rändern der Elektrode in dickeren Schichten. Die Farbe ändert sich von schmutziggelb nach hellgelb, orange, rot, grün. Erst bei — 1,1 Volt aber macht er sich bereits dem bloßen Auge bemerkbar und wird schon durch kurz andauernde Elektrolyse erzeugt. Unter dem Mikroskop erkennt man jetzt bunte Felder von allen Farben, oft so, daß in einem bestimmten Gebiete eine Farbe vorherrscht (Bild 4 u. 5). An der Grenze zwischen polarisiertem und unpolarisiertem Platin erfolgt der Übergang von farblos über einige schmutziggelbe, zu hellgelben und schließlich buntfarbigen Feldern. Auf Bild 6 ist die obere Hälfte mit heißer konz. HCl behandelt.

Bei — 1,2 Volt wird der Niederschlag dunkler, die Färbungen werden trüber und das Ganze sieht mehr oder weniger körnig aus.

An dünnen Stellen hat er aber noch das frühere Aussehen, und es zeigen sich allmähliche Übergänge zu den dunklen Stellen (Bild 7 und 8). Die Helligkeitsunterschiede rühren daher, daß der Überzug ganz uneben ist. Er ist voll tiefer Löcher neben erhaben scheinenden Lappen. Man hat den Eindruck, als ob er durch die Wasserstoffentwicklung zerrissen ist. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß bei stärkerer Gasentwicklung in dem Elektrolyten wenige feste Teilchen herumschwimmen, die sich unter Braunfärbung der Chromsäure beim Erhitzen lösen.

Bei — 1,3 V sieht die Elektrode graubraun aus und ist von einem dünnen goldgelben Überzug bedeckt (Bild 9). Die körnige Struktur herrscht hier vor.

Behandelt man die bei — 1,1 V erhaltenen Niederschläge mit kalter konzentrierter Salzsäure, so verschwinden alle Farben unter Gelbfärbung der Säure auch von den dickeren körnigen Stellen, und es verbleibt an Stellen, wo der bunte Niederschlag stärker war (Fig. 10a und 10b), eine dünne Schicht von hellgrauen bis schmutzigbraunen, braunvioletten Feldern — selbst beim Kochen mit der Säure —, die einen metallischen Charakter zu haben scheinen. Vermutungsweise handelt es sich um eine Legierung von Chrom mit Platin, was dadurch nahegelegt wird, daß nach Entfernen des Chroms mit warmer alkalischer Hypobromitlösung das Platin seine Glätte eingebüßt hat.

Die Bilder 10 bis 13 bringen Aufnahmen von verschiedenen Stellen einer auf — 1,0 bis — 1,1 V polarisierten Elektrode, *a* vor und *b* nach kurzer Behandlung mit konz. HCl.

Auch von den bei — 1,2 bis — 1,3 V behandelten Elektroden kann man den gelben Überzug durch kurzes Behandeln mit konz. kalter HCl lösen. Der Rest, ein grauer Niederschlag, löst sich erst nach einigen Minuten, und zwar unter plötzlicher Gasentwicklung und Grünfärbung der Säure. Hier liegt also mit Sicherheit metallisches Chrom vor.

B. In SO_4''-haltiger Chromsäure.

Der Chromsäure wurden abgemessene Mengen von Schwefelsäure zugesetzt, so daß dieselbe bei den einzelnen Versuchen 0,001-, 0,01-, 0,05- und 0,1 normal an H_2SO_4 war.

1. In den 0,001 n-Lösungen sind die Verhältnisse gegen reine Chromsäure nicht merkbar verändert. Auch konnte keine durch Cr(3) bedingte Braunfärbung des Elektrolyten beobachtet werden. Allerdings konnte ein Niederschlag unter — 1,0 V nur manchmal mikroskopisch festgestellt werden. Bild 14 zeigt eine Aufnahme einer auf — 1,1 V polarisierten Elektrode.

2. In den 0,01 n-Lösungen liegen die Verhältnisse schon anders. Hier ist der Überzug selbst bei — 1,1 V noch unbedeutend und besteht aus schmutzig braungelben Feldern; braunviolette und bunte sind seltener (Bild 15 und 16).

Bei — 1,2 V ist beinahe die gesamte Elektrode mit einem gelbbraunen, lackartigen Überzug bedeckt, der sich nicht in Wasser löst. Unter dem Mikroskop erweist er sich als bunt und nur stellenweise in Felder geteilt. Unter diesem erkennt man einen in Felder geteilten grauen Belag. An einigen Stellen, die nicht von dem bunten Überzug bedeckt sind, sitzen auf reinem Platin schwarze Körner von metallischem Chrom (Bild 17 und 18a).

Beim kurzen Behandeln mit kalter konz. HCl (Bild 17 und 18b) wird der bunte Teil gelöst, und es verbleibt ein wechselnd grau-, braun- oder schwarzfarbiger Rückstand, der sich bei längerer Einwirkung der Säure teilweise, nebst dem metallichen Chrom unter Wasserstoffentwicklung löst. Ein dünner grauer Niederschlag bleibt nur an solchen Stellen, an denen metallisches Chrom nicht gewesen ist.

3. In den 0,05 n-Lösungen treten keine bunten,

Digitized by Google

sondern nur mehr schmutzig gelbe, braune und graue Überzüge auf; auch ist die Einteilung in Felder nicht mehr so scharf ausgeprägt. Die Bilder 19 bis 22 bringen Aufnahmen bei — 1,0, — 1,1 und — 1,2 V polarisierter Elektroden. Von — 1,3 V ab ist das Blech mit einem grauen Überzug metallischen Chroms bedeckt, der viel weniger als in den SO_4''-freien Lösungen mit braunem und gelbem Oxyd durchsetzt ist.

4. In den 0,1 n-Lösungen konnte unter 1,1 V kein Belag mit Sicherheit festgestellt werden. Auf — 1,1 V und wenig höher läßt sich hier das Kathodenpotential auch nicht über kurze Zeit halten, da es bald auf — 1,23 bis — 1,3 V springt. Bild 23 zeigt eine Aufnahme nach dem Sprung. Der hellgraue, körnige Niederschlag erweist sich als reines Chrom. Nimmt man die Elektrode nach der Polarisation aus der Lösung, so haftet an ihr eine ziemlich zähe, braune Flüssigkeit, die sich in Wasser löst. Beläßt man sie auf der Elektrode, so trocknet sie verhältnismäßig schnell zu einem dunkelbraunen, lackartigen, etwas schmierigen Überzug ein. Bei hinreichendem SO_4''-Gehalt und höheren Potentialen treten dann Chromüberzüge auf, wie sie bereits von Schischkin und Gernet[1]) beschrieben wurden.

Bei diesen Versuchen trat mit steigendem SO_4''-Gehalt der verwendeten Chromsäure eine steigende Braunfärbung der Lösung im Verlaufe der Elektrolyse auf. Es war deshalb zu prüfen, ob die durch den SO_4''-Zusatz hervorgerufenen Veränderungen in den Kathodenniederschlägen nicht etwa der durch die Gegenwart der SO_4''-Ionen hervorgerufenen Anreicherung an Cr(3) zu verdanken sei. Es wurden deshalb die unter A. beschriebenen Versuche wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß die Chromsäure Chromoxyd gelöst enthielt.

C. In SO_4''-freier Cr(3)-haltiger Chromsäure.

Es handelte sich bei diesen Versuchen darum, den Einfluß von Cr(3) ohne die Gegenwart von SO_4'' auf die kathodischen Erscheinungen zu ermitteln. Lösungen, die Cr(3) neben Cr(6) enthalten und dabei SO_4''-frei sind, durch Lösen von Chromhydroxyd in Chromsäure herzustellen, bietet insofern Schwierigkeiten, als anionenfreies Chromhydroxyd schwer durch Fällung mit Alkalien aus Chromisalzlösungen zu erhalten ist. Wir verfuhren deshalb so, daß wir zu der Chromsäure reinstes Wasserstoffsuperoxyd in berechneter Menge gaben und danach zum Sieden erhitzten. Die benutzte Lösung, 20%ige Chromsäure, enthielt auf 1 g Cr(6) etwa 0,13 g Cr(3).

Die erhaltenen Niederschläge unterscheiden sich nicht wesentlich von den entsprechenden aus SO_4''- und Cr(3)-freien Lösungen. Bild 24 gibt eine Aufnahme einer bei — 0,9 V polarisierten Kathode mit einem schmutzig gelbbraunen und bunten Überzug und mit undeutlicher Feldeinteilung. Die Bilder 25 bis 29 sind Aufnahmen einer bei — 1,1 V polarisierten Kathode von verschiedenen Stellen von links nach rechts fortschreitend vom Rand nach der Mitte. Angaben über die Färbung finden sich bei den Bildern direkt verzeichnet.

Ein bei — 1,3 V erhaltener Niederschlag hatte dasselbe Aussehen wie der bei — 1,2 V. Bild 30 zeigt ihn links vor und rechts nach Behandlung mit konz. HCl. Die Elektrode wurde dann, ohne sie zu reinigen, weitere 5 Min. auf — 1,3 V polarisiert. Ein schwarzer Niederschlag bedeckte sowohl das vorher mit HCl behandelte Gebiet wie das unbehandelte (Bild 31 und 32).

Bei — 1,4 V ergab sich nach 2 Min. Stromfluß ein Überzug mit allen Übergängen von schwarzem metallischem Chrom zu dünnen, goldgelben Stellen (Bild 33). Durch vorsichtiges Behandeln mit kalter konz. HCl gelang es, das metallische Chrom und den goldgelben Niederschlag zu entfernen, ohne den unter diesem befindlichen dünnen, metallgrauen Überzug zu beschädigen (Bild 34 und 35).

Die Elektrode, deren Aussehen Bild 34 und 35 wiedergibt, wurde nun weiter, ohne sie vorher von dem nach dem Behandeln mit HCl verbliebenen Niederschlag zu reinigen, eine Minute lang auf — 1,4 V polarisiert. Die Bilder 36 bis 38 zeigen Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Elektrode. Da, wo zuvor durch die Behandlung mit der Salzsäure das Platin zutage getreten war, zeigte sich jetzt der übliche zerrissene bunte Überzug. Dort aber, wo nach der Einwirkung der HCl ein dünner metallgrauer Rückstand verblieben war, sah man mit unbewaffnetem Auge eine rotgrüne Färbung. Die mikroskopische Vergrößerung ließ hier ovale oder runde Haufen von Metallkörnern erkennen, die aus grubenartigen Vertiefungen des übrigen Niederschlages auf reinem Platin herausgewachsen schienen und mit einem hellen Hof umgeben waren. Bild 39 zeigt einen solchen Haufen in 400-facher Vergrößerung. Neben diesen Häufungen kommen aber auch kleine Metallkörner vor.

Beim Behandeln mit Salzsäure verschwanden zunächst alle bunten Farben und dann unter Wasserstoffentwicklung die Metallkörner. Übrig blieb wieder jener schon oben erwähnte metallgraue dünne Überzug, der aber an den Stellen, wo vorher die körnigen Metallhaufen gesessen hatten, helle Flecken, scheinbar die grubenartigen Vertiefungen, aufwies, in denen die Metallhaufen gesessen hatten (Bild 40).

Die SO_4''-freien aber Cr(3)-haltigen Chromsäurelösungen zeigen bezüglich des aus ihnen entstehenden kathodischen Niederschlages, wie schon erwähnt, ein ähnliches Verhalten wie die SO_4''- und Cr(3)-freien. Nur erscheint das ausfallende Metall etwas mehr mit oxydischen Bestandteilen durchsetzt. Jedenfalls verhalten sie sich ganz anders wie die SO_4''-haltigen Lösungen, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß bei der Elektrolyse SO_4''-freier Chromsäure, ob sie nun Cr(3) enthält oder nicht, eine Reduktion praktisch ausbleibt, sich nur auf die

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 59 (1928).

Digitized by Google

kleinen Mengen Metall oder Oxyd beschränkt, die auf der Kathode auftreten, während die Gegenwart von SO_4''-Ionen Reduktionsbeträge von 30% des Stromes und mehr hervorruft. Daraus geht hervor, daß die veränderten Erscheinungen, die ein SO_4''-Gehalt der Lösung mit sich bringt, wesentlich diesem und nicht dem durch ihn bedingten Gehalt an Cr(3) zuzuschreiben ist.

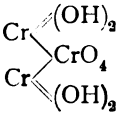
Folgerungen.

Auf Grund des mitgeteilten Versuchsmaterials lassen sich einige Aussagen über die Natur des Vorgangs der Chromabscheidung machen. Zunächst zeigt sich zwar, daß selbst mit dem Mikroskop irgendwelche feste Abscheidungen auf der Kathode erst dann festgestellt werden können, wenn das Potential der Wasserstoffentwickelung nicht unwesentlich überschritten ist. Immerhin aber treten solche Abscheidungen in reiner Chromsäure noch erheblich vor dem Erscheinen des metallischen Chroms auf. Hiernach ist zwar ein sichtbarer Beweis dafür, daß auch vor der beginnenden Wasserstoffentwicklung die Elektrode mit einem Diaphragma überzogen ist, nicht erbracht. Aber der Umstand, daß die ersten Abscheidungen hautartige Fragmente erkennen lassen, die man auch bei stärkerer Gasentwicklung im Elektrolyten herumschwimmen sieht, läßt doch vermuten, daß vor Eintreten der Wasserstoffentwicklung etwas auf der Kathode war, was nach Eintreten derselben mechanisch zerstört wird. Es könnte immerhin sein, daß eine vermeintliche Haut erst durch das Zerreißen sichtbar wird.

Aber lassen wir diese Frage zunächst ungeklärt, so steht doch so viel fest, daß, bevor das Kathodenpotential zu einer Höhe angestiegen ist, bei der sich metallisches Chrom abscheidet, feste Niederschläge sichtbar werden, und damit ist ihre für die Chromabscheidung bestimmende Rolle nahegelegt. Von E. Müller[1]) wurde zuerst die Vermutung ausgesprochen und begründet, daß sich die Kathode mit einem nichtleitenden Diaphragma aus Chromichromat überzieht, das kataphoretisch auf die Kathode gepreßt wird und dessen Moleküle gerichtet sind.

Für die Deutung der kathodischen Erscheinungen, besonders für die des so merkwürdigen Einflusses gewisser Anionen, wie z. B. SO_4'', war es von Wichtigkeit, über das Verhalten von Chromichromaten, wie sie bei der Elektrolyse entstehen können, Aufschluß zu erhalten. Über die Natur der Lösungen, die man beim Auflösen von Chromhydroxyd in überschüssiger Chromsäure erhält, soll an anderer Stelle später berichtet werden. Hier handelt es sich mehr um die Untersuchung des kataphoretischen Verhaltens fester Chromichromate im kolloiden Zustand. Solche sind unseres Wissens rein chemisch noch nicht mit Sicherheit in Lösung beobachtet worden. Versetzt man eine Lösung von Chromoxyd in überschüssiger Chromsäure vorsichtig mit steigenden Mengen von Natronlauge, so fällt zunächst ein brauner Niederschlag von Chromichromat, der zwar amorph, aber nicht in kolloider Lösung erscheint, wahrscheinlich wegen der Gegenwart fällender Anionen. Er löst sich in überschüssiger Lauge und in Chromsäure. Liebreich[1]) erhielt durch Dialyse solcher Chromichromatlösung ein wenig einer kolloiden Lösung, weil seine Ausgangslösung offenbar zuviel Chromsäure enthielt. Er konnte nachweisen, daß die dispersen Teilchen positiv geladen sind und zur Kathode wandern. Die von ihm verwendete Chromsäure war aber nicht frei von fremden Anionen.

Größere Mengen kolloid gelösten Chromichromates lassen sich leicht in folgender Weise herstellen. Festes Chromichromat kann offenbar nur bei einer ganz bestimmten $H^{\cdot}$-Konzentrationen bestehen, da es sich in Säuren und Basen löst. Setzt man zu reinster Chromsäure überschüssigen Alkohol, so muß dessen Oxydation zu Aldehyd bei Erreichung einer bestimmten niedrigen $H^{\cdot}$-Konzentration aufhören, da nur die freie Chromsäure oxydiert. In der Tat erstarrt nach längerer Zeit bei Verwendung konzentrierter Lösung alles zu einer braunen Gallerte, die sich in viel Wasser löst und bei der Dialyse vom Alkohol und Aldehyd zu befreien ist. Die dialysierte Lösung ist frei von fremden Ionen, zeigt einen Tyndalkegel und lebhafte Brownsche Bewegung. Das Chromichromat wandert nach der Kathode und wird dort ausgeflockt. Natriumsulfat fällt vollständig. H_2SO_4 fällt zunächst und löst dann wieder. Das Kolloid löst sich in Lauge und in Chromsäure, wobei eine chemische Änderung eintritt, indem sich Chromit bzw. Chromiion bildet — neben Chromat. Die Analyse der dialysierten Lösung ergab ein Verhältnis Cr(3) : Cr(6) von angenähert 2. Es handelt sich offenbar um eine basische Verbindung wahrscheinlich folgender Zusammensetzung:



Hinsichtlich des Ladungssinnes des kolloiden Chromichromates konnten also die Ergebnisse Liebreichs sichergestellt werden.

Die Reduktion der Chromsäure erfolgt bei der Elektrolyse nur von einer Seite, nämlich von der Kathode aus. Ein dabei entstandenes Cr''' wird von dem nächstfolgenden CrO_4'' zu Chromichromat gebunden. Die Entstehung des letzteren ist eine gerichtete, und daher werden dessen Moleküle zunächst gerichtet sein, und wenn sie schnell genug auf die Kathode gepreßt werden, ein molekular gerichtetes Diaphragma geben. Dieser Umstand

[1]) Ztschr. Elektrochem. 5, 470 (1899); 7, 398 (1901); 8, 909 (1902).

[1]) Ztschr. Elektrochem. 27, 452 (1921).

Digitized by Google

erklärt überhaupt erst die Beständigkeit eines solchen Diaphragmas. Denn an sich löst sich das Chromichromat in Chromsäure, und zwar ist das eine chemische Reaktion, die man in folgende Gleichung fassen kann:

$$Cr_2(OH)_4CrO_4 + 2\,H_2CrO_4 = 2\,Cr''' + 3\,CrO_4'' + 4\,H_2O.$$

Soll diese Lösung an der Kathode erfolgen, so müssen die Moleküle der Chromsäure aus der Lösung heraus auf das Cr(3) des Chromichromates treffen, und daran werden sie durch den von der Kathode aus in die Lösung hineinragenden CrO_4-Komplex des Diaphragmas gehindert. Da der elektrochemische Vorgang der Reduktion nach der Gl.

$$HCrO_4' + 3\,H_2O - 3\,F = Cr''' + 7\,OH'$$

erfolgt, so bedingen die gleichzeitig auftretenden OH'-Ionen jedenfalls die Entstehung eines basischen Chromichromates.

Betrachten wir jetzt die Verhältnisse in reinster SO_4''-freier Chromsäure. Durch den Strom wird an der glatten Platinkathode eine Molekel zu Cr''' reduziert und dieses sofort durch die nächste zu Chromichromat gebunden und dieses auf die Kathode gepreßt. Das so entstehende gerichtete Diaphragma ist für CrO_4'' oder $HCrO_4'$ undurchlässig, und deshalb hört die Reduktion alsbald auf. Dagegen ist es für die kleinen Wasserstoffionen durchlässig, und deshalb beobachten wir, wenn deren Entladungspotential erreicht ist, Wasserstoffentwicklung. Wie unsere Bilder zeigen, vermag diese stellenweise das Diaphragma zu zerreißen, indem hautartige Fragmente zu erkennen sind. Es ist aber klar, daß an Stellen, wo in dieser Weise die Metalloberfläche freigelegt wird, durch die eindringende Chromsäure sofort an der Stelle der gelockerten Haut ein neues Diaphragma gebildet werden muß. Dadurch wird sich der Überzug verstärken, und in der Tat wird auch mit steigendem Potential und damit verstärkter Gasentwicklung die kathodische Belegung deutlicher.

Die auftretenden bunten Farben weisen auf eine Übereinanderlagerung mehrerer dünnster Schichten hin. Diese durch Gasentwicklung verursachte mechanische Lädierung ist aber unbedeutend, wie aus dem minimalen auf die Reduktion entfallenden Stromfluß und der infolgedessen fast ausbleibenden Schlierenbildung hervorgeht. Möglich ist aber auch eine Verstärkung des Diaphragmas von der Seite des Elektrolyten her, wenn aus den sich über dasselbe ausbreitenden Cr(3)-haltigen Schlieren Wasserstoffion auswandert.

Steigert man das Potential über 1,1 V, so tritt, wie aus den Bildern hervorgeht, metallisches, und zwar stark mit Oxyd verunreinigtes Chrom auf. Die Frage, wie es kommt, daß sich Chrom abscheidet, trotzdem doch das Material für dasselbe, die Chromsäure, zufolge des Diaphragmas nicht an die Kathode gelangen kann, wurde früher in folgender Weise beantwortet. Die Substanz des Diaphragmas ist, wie alle Stoffe, nicht völlig unlöslich. Sie erzeugt in und hinter demselben eine, wenn auch äußerst kleine, Cr'''-Konzentration. Ist das Kathodenpotential so weit gestiegen, daß Cr'''-Ionen so kleiner Konzentration zu metallischem Chrom entladen werden können, dann ist die Bedingung zur Metallabscheidung erfüllt. Dadurch wird aber das Diaphragma zerstört, gewissermaßen in Chrom und lösliches CrO_4'' zerlegt. Nun gelangt letzteres auf ersteres, das jetzt die Elektrode selbst bildet, wird zu Cr''' reduziert und dieses sofort durch weiteres CrO_4'' aus der Lösung heraus zu Chromichromat gebunden.

Nun zeigt sich aber, daß kolloide Chromichromatlösungen, die also frei von merklichen Mengen von Chromsäure und Chromiion sind, nicht zu Chrom elektrolytisch reduzierbar sind. Deshalb muß angenommen werden, daß es in reinster Chromsäure ausschließlich die mechanische Lädierung durch die Wasserstoffentwicklung ist, die das Metall der Kathode freilegt. Es leuchtet ein, daß, da das Diaphragma eine Depolarisation der Kathode durch die Chromsäure nicht gestattet, das Potential der letzteren mit anwachsender angelegter Spannung immer weiter gesteigert werden kann. Wird nun nach Überschreitung des Wasserstoffpotentials an einer Stelle das Diaphragma zerrissen, so ist die jetzt hier auftreffende Chromsäure einer hohen Stromdichte ausgesetzt. Bei niedrigem Potential wird sie zu Cr''' reduziert, das sofort zu Chromichromat gebunden und auf die lädierte Stelle aufgepreßt wird, bei hohem Potential wird dieses Cr''' schneller zu metallischem Chrom reduziert als zu Chromichromat gebunden, d. h., es wird die Chromsäure praktisch direkt zu Chrom reduziert; die nächsten auf dieses Chrom treffenden Moleküle Chromsäure werden nun infolge der mit der voraufgehenden Chromabscheidung verbundenen Depolarisation nicht mehr zu Metall, sondern zu Chromichromat reduziert, das die Stelle wieder abdeckt; und erst an einer anderen aufgerissenen Stelle kann erneute Chromabscheidung erfolgen usf.

Wie aus unseren Bildern hervorgeht, scheint sich dabei das erste auf dem Platin fallende Chrom mit diesem zu legieren; denn regelmäßig blieb nach dem Behandeln der Elektrode mit Salzsäure an einzelnen Stellen ein metallgrauer, offenbar schwerer angreifbarer Rückstand.

Bei einer derartigen Entstehung des Metallniederschlages ist nicht zu erwarten, daß derselbe rein und in glatter, ebener Form aufwächst. Vielmehr wird an den ersten Kristallisationspunkten die Wasserstoffentwicklung und die Lädierung bevorzugt werden. Das Metall wird seitlich von hier über das Oxyd wachsen und es einschließen.

Es erklärt sich so auch der minimale Anteil, den die Chromabscheidung und Cr(3)-Bildung an der Stromausbeute bei der Elektrolyse reiner Chromsäure nimmt. Denn sie kann keinen größeren

Digitized by Google

Umfang annehmen, als die mechanische Lädierung durch den Wasserstoff.

In der SO_4''-haltigen Chromsäure liegen die Dinge anders. Die Bilder lassen erkennen, daß auch hier der Überzug nicht verschwindet, sondern selbst bei Potentialen, bei denen sich Chrom abscheidet, auf diesem noch zu beobachten ist. Die frühere Ansicht, daß das SO_4'' das kolloide Chromichromat ausfällt und dadurch sein Anpressen an die Kathode unterbindet, kann nicht richtig sein. Es ist überhaupt unwahrscheinlich, daß es sich um eine kolloidchemische Wirkung dieser Anionen auf das Chromichromat des Diaphragmas handelt. Bei der Elektrolyse neutraler Alkalichlorid- und Sulfatlösungen nämlich wirkt ein Zusatz von Chromat die Reduktion des gebildeten Hypochlorites bezw. Persulfates verhindernd, indem sich auch hier auf der Kathode ein Chromichromat-Diaphragma ausbildet; obgleich also in diesen Fällen Cl'- und SO_4''-Ionen in großer Menge vorhanden sind, wird das Diaphragma nicht zerstört, sonst könnte die Reduktion eben nicht unterbunden werden. Letztere tritt aber sofort in die Erscheinung, wenn die Lösung sauer ist. Wir haben es mithin dort wie auch in unserem Falle nicht mit einer Wirkung jener Anionen allein, sondern mit ihrer Wirkung in Kombination mit den $H^{\cdot}$-Ionen zu tun, jedenfalls um eine chemische Lösung des Diaphragmas, das offenbar die Rolle einer semipermeablen Sperrschicht spielt. Wie diese im einzelnen zustande kommt, soll erst später erörtert werden, wenn die darauf hinzielenden Untersuchungen beendet sein werden. Vorläufig läßt sich aber so viel sagen, daß die Gegenwart der SO_4''-Ionen dasselbe auf chemischem Wege bewirkt, was der Wasserstoff mechanisch vollbringt, nämlich eine stellenweise Freilegung oder Freihaltung der Elektrode. Der chemische Effekt übertrifft den mechanischen mit steigender SO_4''-Konzentration, und deshalb treten auch die hautartigen Fragmente, die den Überzug erst sichtbar zu machen scheinen, bei immer unedleren Potentialen auf. Deshalb wächst auch mit steigender SO_4''-Konzentration das Tempo der Freilegung und damit die ihm proportionale Stromausbeute an Cr''' und Chrom, während dessen Verunreinigung mit Oxyd zurückgeht.

Daß die mechanische Zerstörung der Sperrschicht erst nach Erreichung des Potentials der Wasserstoffentwicklung auftritt, ist ohne weiteres verständlich. Dafür aber, daß auch die chemische Lädierung erst bei einem bestimmten Potential zu beginnen scheint, muß erst noch eine Erklärung gefunden werden.

Daß in reiner SO_4''-freier Chromsäure die Zugabe von Cr''' die Erscheinungen an der Kathode nicht wesentlich verändert, ist demnach nicht zu verwundern.

Die Reduktion der Chromsäure erfolgt an Kohlekathoden, wie erwähnt, schon bei $+0{,}8$ V, an glattem Platin selbst bei Gegenwart von SO_4'' erst in der Gegend von $\pm 0{,}0$ V. Soll diese Verspätung durch eine Sperrschicht gedeutet werden, die sich nur am Platin ausbildet, so müßte die Platinelektrode schon weit vor Erreichung dieses Potentials mit einer solchen überzogen sein. Da nun unsere Versuche ergeben haben, daß erst gegen $-0{,}7$ V ein Überzug mikroskopisch sichtbar wird, so haben wir frische Platinbleche je 2 Stunden lang auf die konstanten Potentiale von $+0{,}24$, $-0{,}11$ und $-0{,}59$ V in reinster Chromsäure kathodisch polarisiert und dann röntgenographisch untersucht. Trotz Anwendung der verschiedensten Methoden war in den erhaltenen Bildern keinerlei Unterschied gegen unpolarisiertes Platin zu erkennen. Dies war erst der Fall, wenn die Elektrode bis zur Abscheidung von metallischem Chrom polarisiert worden war. Dieser negative Befund kann aber nicht zur Beantwortung der gestellten Frage dienen, da auch Elektroden, die mit einem mikroskopisch sichtbaren, nicht Chrommetall haltigen Überzug bedeckt waren, im Röntgenbild sich von reinem Platin nicht unterschieden.

Somit fehlt zur Zeit ein Mittel, um einen sinnfälligen Beweis für die Gegenwart oder Abwesenheit einer Sperrschicht zu erbringen — wenigstens für die edlen Potentiale. Für die unedlen zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Chromabscheidung kann ihr Vorhandensein durch unsere Versuche als erwiesen gelten.

Dresden, November 1928. Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule.

(Eingegangen 1. November 1928.)

ÜBER DEN DURCHGANG DES ELEKTRISCHEN STROMES DURCH EINE COOPER-HEWITT-QUECKSILBERLAMPE.

Von *Satyendra Ray* in Lucknow (Indien)[1]).

Das Problem, das wir uns zu lösen vornehmen, ist die gleichrichtende Wirkung der Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe. Solche Lampen pflegen nur für eine Richtung der elektrischen Entladung zu leuchten, nämlich wenn das Quecksilber die Kathode ist und die Anode sich im Dampf befindet. Diese Richtung werden wir die Richtung des direkten Stromes nennen. Beim Umkehren des Stromes erhalten wir allerdings ein momentanes Aufleuchten, aber die Lichtentladung hört nach wenigen Sekunden auf, indem sie schnell von der großen Quecksilberoberfläche, die sich unten befindet, zurückweicht und in die kleine Menge Quecksilber an der Spitze sich zurückzieht. Offenbar hat die kleine Menge

[1]) Übersetzt von Herbert Daecke, Hamburg 23.

Digitized by Google

Quecksilber, die die Anode umgibt (in dem direkten Stromkreis), etwas zu tun mit dem momentanen Aufleuchten der Lampe, wenn der Strom umgekehrt wird.

Augenscheinlich ist das Leuchten die Folge irgendeines Prozesses, der angeregt wird, wenn der Lichtbogen entsteht. Das Leuchten hört auf, wenn dieser Prozeß beendet ist. Man findet jedoch, daß das Leuchten auch beim direkten Strom aufhört, wenn die Lampe fortgesetzt gebraucht wird, besonders wenn die Spannung höher ist als der spezifizierte Wert (55 Volt). Gibt man der Lampe eine Ruhepause, so wird, nach dem Abkühlen in dem Prozeß, das Leuchten wieder möglich. Es mag daran erinnert werden, daß diese Erscheinung auch bei X-Strahlen-Röhren gefunden worden ist.

Wir nehmen das Problem weiter in Angriff mit dem Begriff der „inneren elektrischen Ladung" der Atome. J. J. Thomson hat in seinem „Electron in Chemistry" gezeigt, daß die positive Ladung im Mittelpunkt, die nötig ist, um n Elektronen das Gleichgewicht zu halten, dem Betrag nach nicht $n \cdot e$ ist. Die Ladung ist entweder größer oder kleiner und nur sehr nahe gleich, wenn $n = 8$ ist. Diese „innere elektrische Ladung" des Atoms unseres Quecksilbers in der Cooper-Hewitt-Lampe wird dasselbe veranlassen, Atome von entgegengesetzter Ladung zu absorbieren und aufzulösen, die keine Destillation und kein Evakuieren vollständig entfernen kann. Diese aufgelöste Substanz kann ein Gas sein, das entweder an jedem Molekül oder an einer Gruppe von Molekülen des Quecksilbers absorbiert wird. Wir werden diese Substanz Z nennen.

Nun ist die Leitung der Elektrizität durch eine gegebene Substanz, sei sie im gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand, ein kontinuierliches Phänomen, bei dem wir auf zwei Grenzfälle stoßen, den einen im gasförmigen und den anderen im festen Aggregatzustand. Von der Leitung in festen Körpern nimmt man gewöhnlich an, daß sie Gegenstand sehr einfacher Gesetze sei. Die Leitung durch Gase möge vielleicht vereinfacht werden, indem wir ein reines Gas nehmen, oder lieber — unter unserm Gesichtspunkt der „inneren elektrischen Ladung" der Atome — ein binäres Gas, zusammengesetzt aus zwei Bestandteilen mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen, die „Ionen" von entgegengesetzten Vorzeichen bilden, indem sich um jedes Atom oder eine Gruppe von Atomen entgegengesetzte Ladung anhäuft.

Der anfängliche Strom in Flüssigkeiten ist vielleicht noch immer ein Problem in der Elektrochemie. Nebenbei können wir hier erwähnen, daß der anfängliche momentane Strom einem Dichtegradienten der undissoziierten Moleküle zuzuschreiben ist, die durch Absorption von Molekülen des Lösungsmittels (oder umgekehrt) „Ionen" bilden, was durch das elektrische Feld zwischen den Elektroden hervorgerufen wird. In der Tat ist es sehr wahrscheinlich, daß die kataphoretische Leitung ein Vorgang derselben Art ist, wenn nämlich das Suspensoid nicht ein Molekül, sondern eine große Gruppe von Molekülen ist. Mit einer kleinen Spannung wird nur diese kataphoretische Triebkraft erhalten. Wenn jedoch die Spannung über einen gewissen kritischen Wert steigt, beginnt das elektrische Feld Bestandteile, die ein zu den Elektroden entgegengesetztes Vorzeichen haben, zu diesen hinzuziehen, während die Bestandteile mit gleichem Vorzeichen nach der gegenüberstehenden Elektrode zurückgetrieben werden. Dies ist die „Dissoziationsleitfähigkeit" der Elektrolyte, wie im Gegensatz dazu die „kataphoretische Leitfähigkeit" die der undissoziierten Moleküle ist.

Jede Anhäufung der Produkte der molekularen Zerreißung an den Elektroden verändert den Stromfluß. Wir schreiben die Veränderung der „Polarisation" zu und suchen sie bei der experimentellen Bestimmung des „Ohmschen Widerstandes" von Elektrolyten durch den Gebrauch von Wechselströmen auszuschalten. Die Störung erscheint jedoch wieder in der Änderung des Widerstandes mit der Frequenz, und diese Inkonstanz sucht man zu beseitigen durch die hypothetische „Äquivalenz" des Elektrolytwiderstandes mit der „Impedanz" eines Systems von Kondensatoren und festen Widerständen.

Wir sind freilich, was die Frage anbetrifft, wem diese „äquivalente Impedanz" gleich ist, noch weit von einer Einstimmigkeit entfernt. So sagt C. B. Jolliffe im Physical Rev. **22**, 293 (1923): „It has been assumed in this work as well as in the work of others that the electrolytic cell is equivalent to a capacity and resistance in series. ... Possibly a truer assumption would be that the cell is a combination of two capacities in series with a resistance and this combination in parallel with a high resistance" (S. 301). Zu einer davon verschiedenen Äquivalenz ist B. B. Banerji empirisch gekommen in seinem „Capacity and Resistance of Electrolytes" in Trans. Faraday Society **22**, Part 1, 1926. Er bemerkt: „It appears permissible to conclude that the phenomena happening at the electrodes may be very closely represented as due to two condensers, one of them leaking fairly heavily and the other only slightly. It is not pretended that this is an absolutely exact representation of the electrode phenomena. All that is claimed is, that this hypothesis of double condenser may be accepted as approximately true."

Der empirische Charakter der „Äquivalenzen" tritt klar zutage durch die Tatsache, daß die „effektive Kapazität" ebenso wie eine andere, „Extrawiderstand der Elektroden" genannte Größe mit der Frequenz variiert, während das, was man den „elektrolytischen Widerstand" nennt, konstant gemacht ist. Die effektive Kapazität hat Werte von 20 bis 0,8 Mikrofarad für Frequenzen von 360 bis 7450, während der Extrawiderstand von 108 bis 1 variiert

Digitized by Google

für Frequenzen von 170 bis 14500. Wir zwingen also die Änderung im Widerstand, der wir bei gleichförmigen Strömen in diesen „Äquivalenzen" begegnen, in empirische Grenzen.

An dieser Stelle möge ein fundamentales, charakteristisches Merkmal des Ohmschen Gesetzes mit Nutzen hervorgehoben werden. Das Ohmsche Gesetz bezieht sich auf gleichförmige Ströme und nicht auf Wechselströme oder auf Ströme, die sich im Zustand des „Wachsens" oder „Abnehmens" befinden. Kirchhoffs Gesetze für die Wheatstonesche Stromverzweigung handeln ebenfalls von gleichförmigen und nicht von Wechselströmen. Bei Wechselströmen ist die Bedingung von gleicher Stromstärke in jedem Querschnitt nicht erfüllt. Wir haben hier in der Tat mit einer Wellenbewegung zu rechnen.

Wir haben gesehen, daß das Arbeiten mit Wechselströmen nicht zu sehr befriedigenden Resultaten führt, daß die Elektrodenkapazität und der Widerstand nun eine Funktion der Zeit werden, genau wie es früher der gewöhnliche „Ohmsche Widerstand" der Elektrolyten bei gleichförmigen Strömen war: Die Veränderlichkeit der ersteren zeigt das an. Ein anderes Anzeichen dafür, daß die erhaltenen Resultate nicht sehr befriedigend sind, ist ihre Verschiedenheit. So weist Banerji die Resultate Jolliffes mit der Bemerkung ab: „His results are, however, in conflict with the results of Wien's previously mentioned work; and also with those obtained by Merritt for radio frequencies". Verfasser dieses Artikels vermutet, daß die Widersprüche einem experimentellen Zeitfaktor zuzuschreiben sind, der von den Experimentierenden nicht genügend beachtet ist. So gibt Banerji an: „If observations were taken immediately on inserting the cell in the circuit, there was a slow variation of both the resistance and the capacity. On allowing a little time to elapse before observations were taken, the variation, though it could not be eliminated, was minimised. The complete series of observations was, for the same reason, taken as rapidly as possible." Die kleine Zeit, die man hier höchstens verfließen ließ, war jedoch sehr klein im Vergleich mit der, die Jolliffe in gewissen Teilen seiner Experimente zugelassen zu haben scheint, wo eine Messung 3 Tage später wiederholt wurde, „und denselben Wert hatte"! (Physical Rev. **22**, 300 (1923)). In Dr. Banerjis Fall war die Zeit einige wenige Minuten. Es scheint, als wenn beide „augenblickliche Werte" der Kapazitäten bestimmen und die Verschiedenheit davon herrührt, daß die „Augenblicke", die von den beiden Experimentierenden gewählt sind, verschieden sind.

Wir erinnern daran, wie dieser Effekt hervorgebracht wird mit Hilfe unseres Begriffes der „inneren elektrischen Ladung" bei allen Atomen und materiellen Teilchen. Beim Einschalten der Zelle werden sich die undissoziierten Moleküle (mit ihrer elektrischen Dichte) in einem bestimmten Dichtegradienten von den Wänden der Zelle (die eine bestimmte Oberflächendichte besitzen) und von den Wänden der Elektronen (die eine andere Oberflächendichte besitzen) festsetzen. Wenn man mit dem Experiment beginnt, bevor diese Dichteverteilung erreicht ist, wird sich ein anderer Prozeß, der eine Bewegung der Moleküle und Ionen zur Folge hat, ihrer eigentlichen Bewegung infolge der vorgeschriebenen elektromotorischen Kraft überlagern.

Der Durchgang eines Gleichstromes durch ein Gas wie in der Cooper-Hewitt-Lampe ist darum außerordentlich interessant. Und wir vermuten, daß er nur ein Fall von Elektrolyse der hypothetischen Substanz HgZ ist. Hg ist elektropositiv, und wenn die negative Elektrode darin eintaucht, besteht keine Neigung für das Quecksilber, die Elektrode zu verlassen. Das Gas Z jedoch wird zurückgestoßen werden. Nehmen wir den idealen Fall von unendlich großen parallelen Elektroden an, so würde das Feld zwischen ihnen parallel sein, und in dem parallelen elektrischen Feld werden sich die Z-Atome (mit ihrer inneren negativen Ladung) in einem exponentiellen Dichtegradienten ordnen, genau wie die Teilchen mit Massendichte in der Atmosphäre sich in dem parallelen Gravitationsfeld der Erde in einem exponentiellen Dichtegradienten anordnen. Die Blasen des Gases Z, die von der Kathode aufsteigen, werden, wenn sie durch die Oberflächenschicht brechen, Blasen mit einem dünnen Häutchen Quecksilber bilden. Wenn diese Blase, bestehend aus einem Kern des Gases Z, der in ein Quecksilberhäutchen eingeschlossen ist, die Anode erreicht, wird das Quecksilber von der Anode zurückgestoßen werden, während das Gas Z an ihr haften bleiben wird. Während das Quecksilber durch den Gasraum fällt, wird es aufs neue Z absorbieren und den Boden als eine Blase erreichen, die innen aus Quecksilber und außen aus Z besteht, denn das Z wird wieder wie vorher ausgestoßen. Dieser Prozeß wird daher aufrecht erhalten.

Die Verteilung der Dichte von Quecksilber und Z, unter der Voraussetzung unendlich großer paralleler Elektroden, ist in der Fig. 1 gegeben.

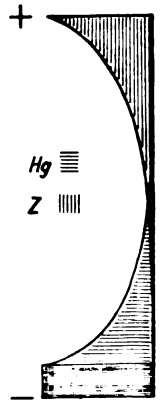


Fig. 1.

Wenn der Strom umgekehrt wird, würden wir zwei Unstetigkeiten in der Nähe der Kathode und der Anode haben. Blasen, bestehend aus einem Quecksilberkern und einer absorbierten Z-Schicht, würden nun von der Quecksilberflüssigkeit, in der die Anode liegt, aufsteigen. Der größte Teil des Quecksilbervolumens wird jedoch infolge der Schwere in Berührung mit der Anode bleiben. Die Löslichkeit von Z in Queck-

Digitized by Google

silber wird darum zunehmen, um den gebildeten Quecksilberionen eine rein negative Ladung zu geben. Dies wird die Dichte von Z in dem Gasraum sehr klein machen, und die Abstoßung des Z durch die Elektrode im Gasraum, die nun eine Kathode ist, wird das Vakuum in ihrer Nähe vollkommen machen. Das Leuchten wird darum nach und nach aufhören, und die Lampe wird für die umgekehrte Stromrichtung infolge des Mechanismus der elektrischen Entladung, auf den oben hingewiesen ist, nicht leuchten. Es wird auch eine Unstetigkeit in der Dichteverteilung des Quecksilbers auftreten. Die flüssige Masse des Quecksilbers, die die Anode einschließt, wird ein bestimmtes Potential haben, aber der Dampf, mit demselben Vorzeichen geladen, wird zurückgestoßen werden und dabei ein Quecksilbervakuum in der Nähe der Quecksilberoberfläche hervorbringen. Fig. 2 gibt eine Darstellung der Dichteverteilung für den umgekehrten Strom.

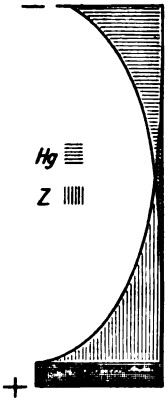


Fig. 2.

Der Stillstand des Stromes mit der Zeit, speziell bei einer großen Spannung, sogar wenn der Strom direkt fließt, ist vielleicht dem Entstehen einer Unstetigkeit in der Nähe der Quecksilberoberfläche zuzuschreiben infolge der Abnahme der Löslichkeit von Z in Quecksilber mit dem Anstieg der Temperatur. Verfasser hat Quecksilber-Gleichrichter in den Unterstationen von Elektrizitätswerken in Gebrauch gesehen, und ihre äußere Erscheinung ist ganz das, was wir als „elektrische Destillation von Quecksilber" bezeichnen können. Das flüssige Quecksilber siedet, und der aufsteigende Dampf kondensiert sich nahe der Spitze und fließt an den Wänden in Strömen zurück. Dieselbe Erscheinung sieht man in einer Cooper-Hewitt-Lampe. Den Gleichrichter kühlt ein elektrischer Ventilator ab, während die Cooper-Hewitt-Lampe sich selbst wirksame, abkühlende Vorrichtungen zu verschaffen sucht. Wenn mit dem Anstieg der Temperatur der Betrag von Z, der von der Kathode zurückgestoßen wird, sich vermindert und die sehr hohe Spannung den Dichtegradienten größer als einen kritischen Wert macht, wird eine Unstetigkeit in der Z-Verteilung in der Nähe des Quecksilbers hervorgebracht, und die Entladung hört auf.

Die Einfachheit und Glaubwürdigkeit dieser Erklärung der Tätigkeit der Quecksilberlampen — ausgenommen in der Frage der inneren elektrischen Ladung der Atome — wird richtig gewürdigt werden, wenn wir sie vergleichen mit der Theorie, die Compton, Turner und Mc Curdy in Physical Rev. **24**, 597 (1924) über die Entladung durch Quecksilber vorbringen. Sie behaupten (S. 614), daß „the experiments prove, incidentally, that the greater part of the light produced in the glow discharge comes, not from recombination of ions and electrons, but from excitation of neutral atoms by electron impacts". (Die Hervorhebungen stammen von den Autoren selbst.) Dies ist vielleicht gerade entgegengesetzt zu allen Theorien über die Lichtemission. Und wir brauchen gar nicht zu solchen Extremen zu gehen, um eine so einfache Erscheinung zu erklären.

Kürzlich ist in einer Wiener Arbeit das Leuchten des Quecksilberdampfes in den Quecksilberdiffusionspumpen erwähnt worden. Hier wird der geladene Dampf, der von dem durch Erhitzen siedenden Quecksilber aufsteigt, durch den Gasstrom neutralisiert, der an der Oberfläche der Quecksilbermoleküle absorbiert wird. Die so freigewordene elektrische Energie wird wie in der Cooper-Hewitt-Lampe in Licht umgewandelt. Diese Erscheinung unterstützt daher kräftig die hier vorgelegte Erklärung.

Ich werde mit einer einfachen numerischen Rechnung schließen. In Fig. 3 ist ein Versuch gemacht, die Natur des „Dissoziationsprozesses" zu zeigen. Der Quecksilberkern mit einer absorbierten Z-Schicht wird in Berührung mit der negativen Elektrode seine Form verändern. Die Z-Moleküle in der absorbierten Schicht werden das Bestreben haben, von dem Berührungspunkte der Blase mit der Kathode nach dem gerade entgegengesetzten Ende hinzufließen. Wenn die Ladung auf der Kathode hoch genug ist, wird sie das Z abstoßen trotz der Anziehung, die das Quecksilber darauf ausübt. Wenn dies geschieht, kann die Entfernung zwischen dem Schwerpunkt des Quecksilbers und dem von Z ungefähr gleich dem Radius der Blase in der ursprünglichen Form genommen werden. Sie wird wenigstens von jener Größenordnung sein. Nimmt man an, daß die Ladungen auf jedem von der Ordnung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. sind, ist die Arbeit, die geleistet werden muß, um Z in die Unendlichkeit fortzubringen,

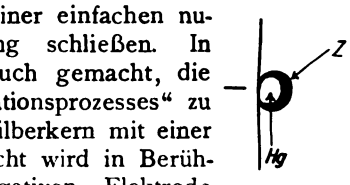


Fig. 3.

$$\int_{r=a}^{r=\infty} -\frac{e e'}{r^2}\, dr = \frac{e^2}{a}.$$

Wenn die Spannung, um die Lampe zu entzünden, 55 V ist, bedeutet es $55 \cdot 10^8$ erg Arbeit, um die elektromagnetische Einheit von der positiven nach der negativen Elektrode zu befördern. Oder $\frac{55 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{10}}$ erg sind zu leisten, um die elektrostatische Einheit von der Anode nach der Kathode zu bringen. Um nun die elektrostatische Ladung $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. von der Anode nach der Kathode zu befördern, ist die zu leistende Arbeit $\frac{e \cdot 55}{300}$ erg. Darum haben wir:

$$\frac{e^2}{a} = \frac{e \cdot 55}{300},$$

Digitized by Google

I. Reinste Chromsäure.

Bild 1.
$\varepsilon = -0{,}7$ Volt. P. Z. = 30 Min.

Bild 2.
$\varepsilon = -0{,}7$ Volt. P. Z. = 30 Min.

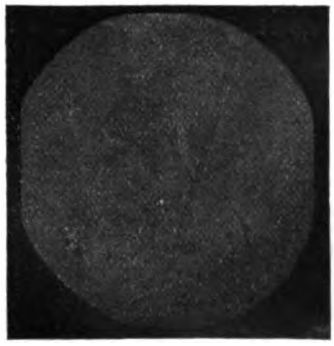


Bild 3.
$\varepsilon = -1{,}0$ Volt. P. Z. = 30 Min.

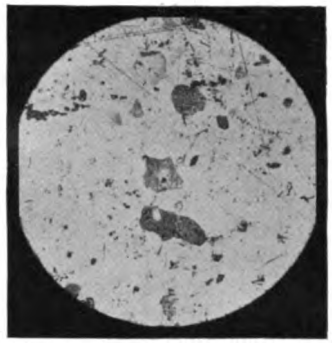


Bild 4.

Bild 5.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.

Bild 6.

Bild 7.
$\varepsilon = -1{,}2$ Volt. P. Z. = 30 Min.

Bild 8.

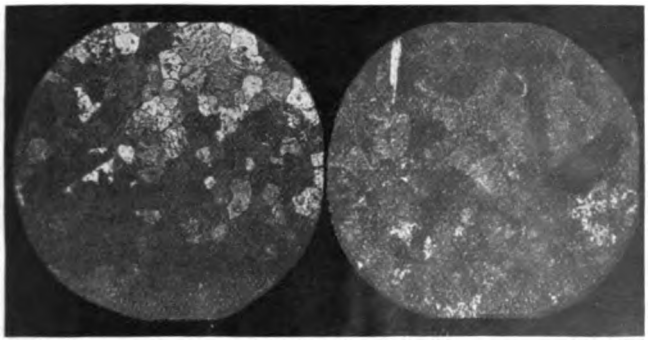
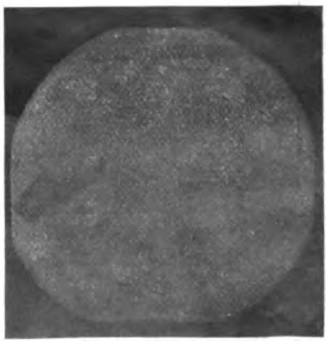


Bild 9.
$\varepsilon = -1{,}3$ Volt. P. Z. = 30 Min.



Digitized by Google

Bild 10

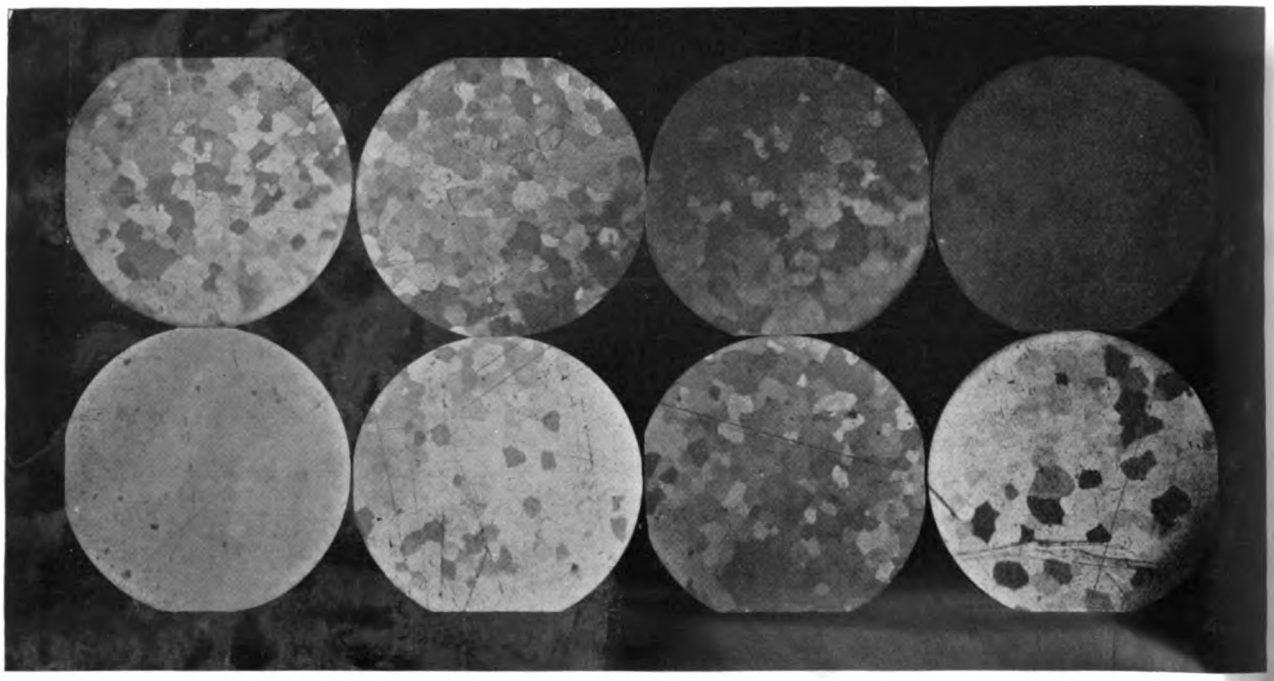
Bild 11.
$\varepsilon = -1{,}0$ bis $-1{,}1$ Volt.

Bild 12.
P. Z. = 10 Min.

Bild 13.

a

b



II. SO_4''-haltige Chromsäure.

Bild 14.
0,001 n-H_2SO_4
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z = 30 Min.

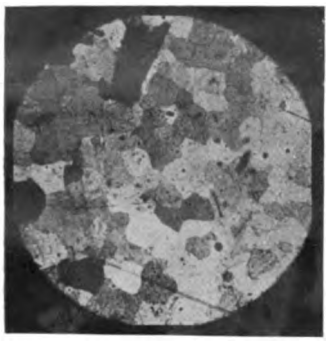
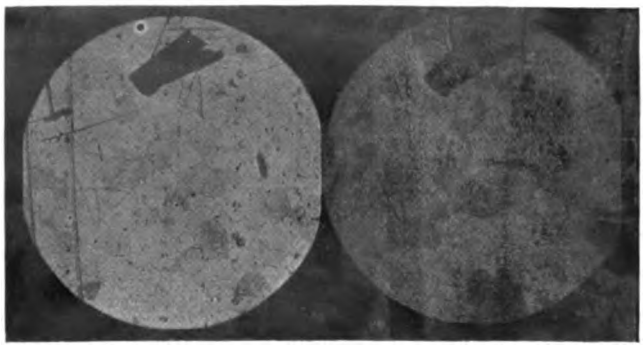


Bild 15.

Bild 16.
0,01 n-H_2SO_4
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.



Digitized by Google

Bild 17. Bild 18.

0,01 n-H_2SO_4

$\varepsilon = -1{,}2$ Volt. P. Z. = 10 Min.

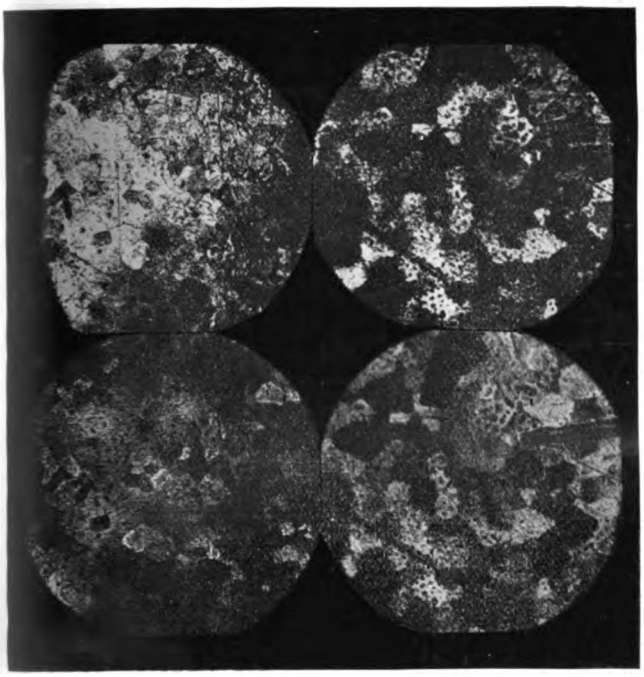


Bild 19.

0,05 n-H_2SO_4

$\varepsilon = -1{,}0$ Volt. P. Z. = 30 Min.

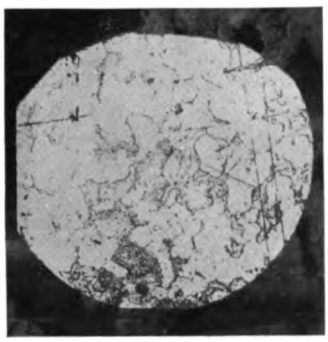


Bild 20.

0,05 n-H_2SO_4

$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 15 Min.

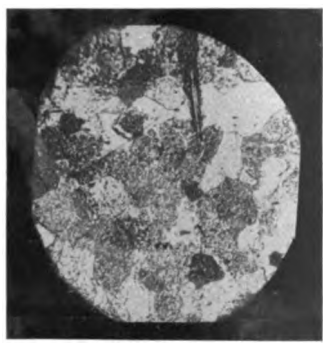


Bild 21. Bild 22.

0,05 n-H_2SO_4

$\varepsilon = -1{,}2$ Volt. P. Z. = 15 Min.

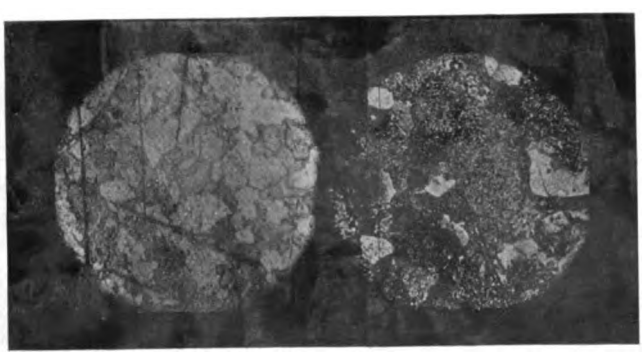
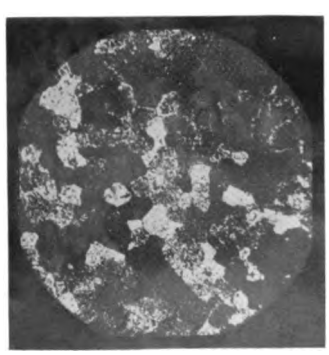


Bild 23.

0,1 n-H_2SO_4

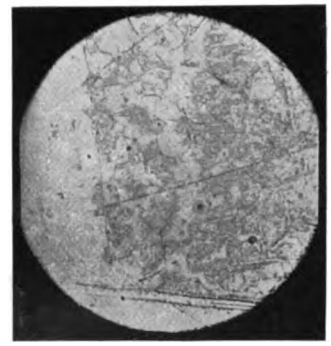
$\varepsilon = -1{,}1$ bis $-1{,}3$ Volt P. Z. = 15 Min.



Digitized by Google

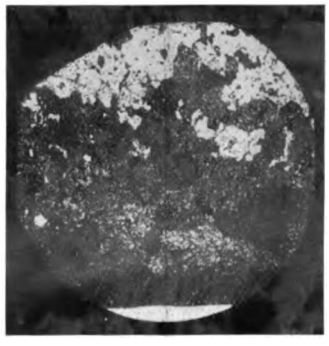
III. Cr(3)haltige, SO_4''-freie Chromsäure.

Bild 24.
$\varepsilon = -0{,}9$ Volt. P. Z. = 30 Min.



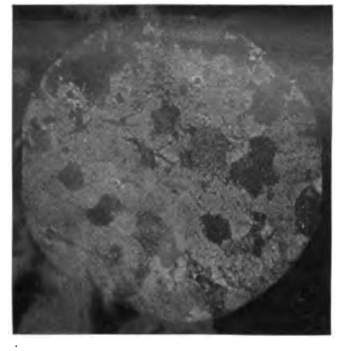
Schmutzig gelbbraun.
Undeutliche Feldeinteilung.

Bild 25.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.



Dunkel, nicht körnig.
Bunte Felder.

Bild 26.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.



Perlmuttergrund.
Einige bunte Felder.

Bild 27.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.

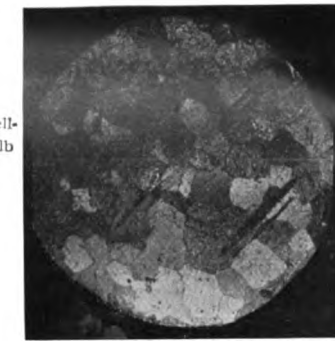


Bild 28.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.

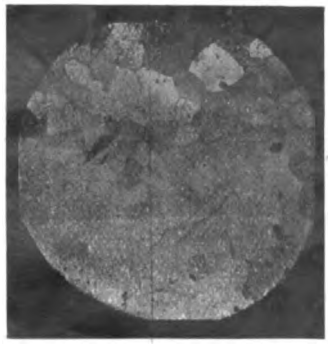
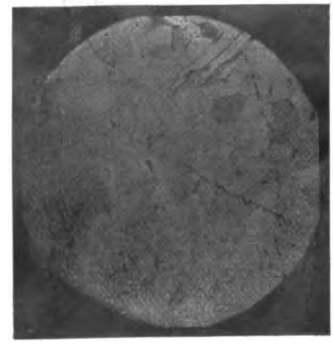


Bild 29.
$\varepsilon = -1{,}1$ Volt. P. Z. = 30 Min.



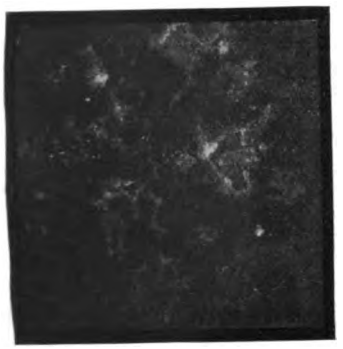
Hellgrau.

Bild
$\varepsilon = -1{,}3$ Volt. ↓ . Z. = 5 Min.

↑

Digitized by Google

Bild 31.
$\varepsilon = -1{,}3$ Volt. P. Z. = 5 Min.

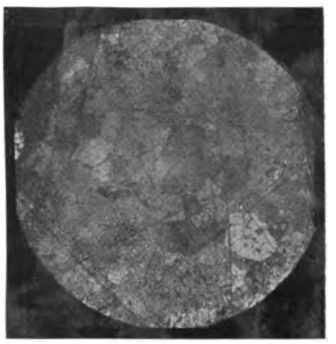


An hellen Stellen goldbrauner bunter Überzug. Schwarzer, in unregelmäßigen Tupfen verteilter Niederschlag. Zwischen und über diesen zerrissener goldbraunbunter Überzug.

Bild 32.
$\varepsilon = -1{,}3$ Volt, P. Z. = 5 Min.

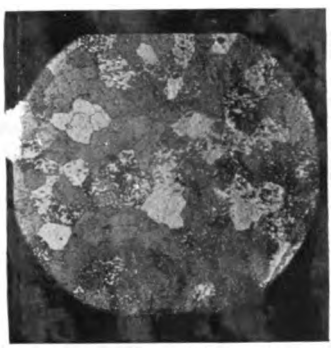
Auf reinem Platin goldgelber, im Mikroskop hellbunter zerrissener Niederschlag. Keine Feldstruktur.

Bild 33.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. P. Z. = 5 Min.



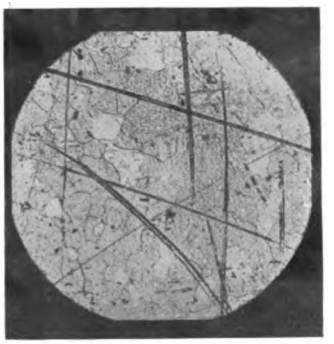
Goldgelber, etwas zerrissener Niederschlag, in dem deutlich Löcher zu sehen sind.

Bild 34.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. Mit HCl.



Schmutzig grauer unter einem dicken, zerrissenen bunten Niederschlag. Metallglanz.

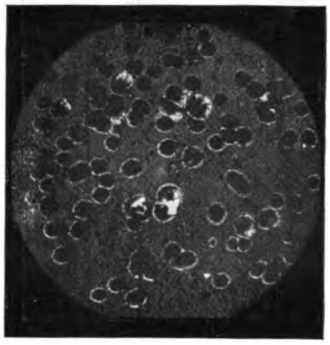
Bild 35.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. Mit HCl



Ebenso, aber von einem vorher dünnen, goldgelben Gebiet. Metallglanz.

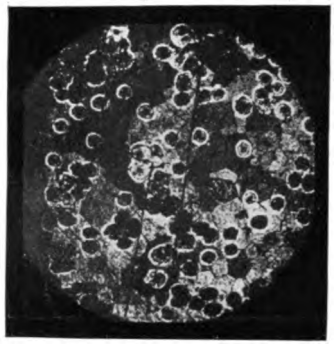
Digitized by Google

Bild 36.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. P. Z. = 2 Min.



Auf rotbraunen Boden Haufen dunkler Körner mit hellem, grünlichem Rand.

Bild 37.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. P. Z. = 2 Min.



Wie voriges, nur hellerer gelbroter Boden.

Bild 38.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. P. Z. = 2 Min.

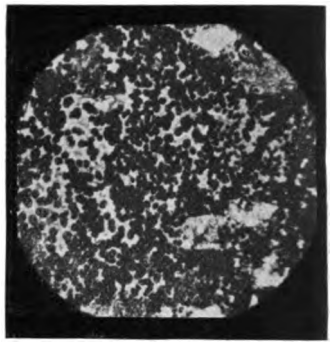


Bild 39.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. P. Z. = 2 Min.

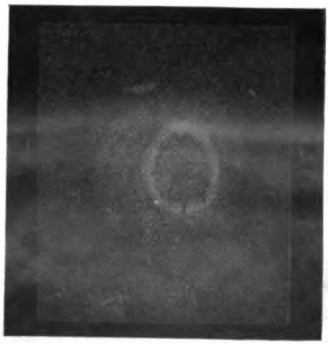
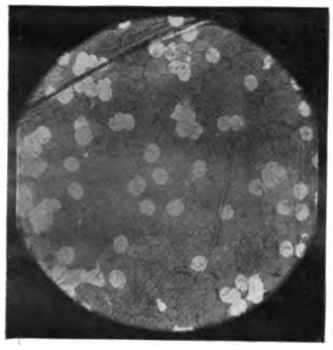


Bild 40.
$\varepsilon = -1{,}4$ Volt. Mit HCl.



Digitized by Google

oder

$$a \sim \frac{300}{55} \cdot 5 \cdot 10^{-10} \sim 0{,}27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Wir bemerken, daß der Radius kleiner ist als der gewöhnlich angenommene vom Wasserstoffatom. Bei Lichtbogen mit niedriger Spannung haben wir es offenbar mit größeren Blasen zu tun. (Siehe „Über die Kontiniutät der elektrischen Struktur der Kolloidteilchen, des Ions, des Elektrons und des Subelektrons, Koll. Zeitschr. XLI, 193, 1927).

Lucknow, Universität. 22. August 1928.

(Eingegangen 20. November 1928.)

ÜBER DIE EXPERIMENTELLEN GRUNDLAGEN DER PASSIVITÄTSTHEORIE.

Von *W. J. Müller.*

In meiner Arbeit über periodische Vorgänge an der Anode[1]) habe ich gezeigt, daß die Erklärung dieser Erscheinung nach der Sauerstoff-Theorie, wie sie Strauß und Hinnüber in ihrer Arbeit[2]) gegeben haben, mit unseren experimentellen Kenntnissen über das Auftreten von anodischen (molekularen) Sauerstoff an einer löslichen Anode nicht in Einklang steht[3]). In seiner Erwiderung setzt hier Hinnüber auseinander, daß die dortigen Ausführungen von Strauß und Hinnüber[2])

> „jetzt beginnt die Wirkung der Lokalelemente sich geltend zu machen, indem diese das Metallsalz zersetzen. Wie bei gewöhnlicher Elektrolyse bildet sich an dem anodischen Teil des Lokalelements Sauerstoff, während an dem kathodischen Teil Metallabscheidung stattfindet,"

nicht wörtlich aufzufassen sind und stellt ebenfalls fest, daß diese Art der Sauerstoffentwicklung, nämlich anodische Sauerstoffentwicklung bei der Passivierung im untersuchten Fall keine Rolle spielt. Statt dessen nimmt Herr Hinnüber jetzt den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff als Quelle der an der Anode sich abspielenden Sauerstoffbedeckung, die Passivierung zur Folge haben soll, an.

Um die Zulässigkeit dieser Vorstellung zu prüfen, ist also in erster Linie die Frage zu klären, wie wirkt in einem Elektrolyten gelöster Sauerstoff auf die Vorgänge an der Anode ein? Auf diese Frage gibt die kürzlich von mir und K. Konopicky[4]) veröffentlichte Arbeit über Stromdichte-Spannungskurven im Reststromgebiet, Antwort. Die Resultate dieser Arbeit sind kurz folgende:

Für den anodischen Teil der Stromdichte-Spannungskurve im Reststromgebiet macht Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff nichts aus. Eine nach dem angewandten Anodenmetall verschiedene Größenverschiebung des Nullpotentials nach der edleren Seite, hat, wie dort ausführlich auseinandergesetzt, mit der Erscheinung der Passivierung des Metalls nichts zu tun.

Wesentlich ist der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Größe des kathodischen Reststromes, was sich im Einklang mit früheren Versuchen von Helmholz u. a. zwanglos durch die kathodische depolarisierende Wirkung des gelösten Sauerstoffes auf Wasserstoff-Ionen an der Kathode erklärt.

Die Tatsache, daß der anodische Teil der Stromspannungskurve durch gelösten Sauerstoff nicht beeinflußt wird, beweist, daß auch die in der Erwiderung diskutierte Annahme von Herrn Hinnüber, daß „der gelöste Sauerstoff zum anodischen Teil diffundieren kann und dort passivierend wirkt," nicht richtig sein kann. Die weitere Behauptung von Herrn Hinnüber „die anodische Passivierung sei in ihren Einzelheiten noch wenig experimentell geklärt, wie die vielen aufgestellten Theorien beweisen," kann doch nicht so gemeint sein, daß man sich bei Aufstellung von Passivitäts-Theorien über experimentell sichergestellte Tatsachen hinwegsetzen soll. Die quantitativen Untersuchungen aus meinem Laboratorium haben die Zahl der Möglichkeiten der Erklärung stark eingeschränkt, worauf im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Die anodische Passivierung eines Metalles besteht experimentell darin, daß bei höheren anodischen Stromdichten, die je nach der Natur des Metalles oder des Elektrolyten sehr verschieden sind, eine Potentialverschiebung um ca. 1 bis 2 Volt eintritt. Nach dieser Verschiebung geht das Metall entweder noch mit niedriger Wertigkeit, aber kleiner Stromstärke in Lösung, oder aber es stellt sich ein anderer Vorgang ein, der entweder in einem höherwertigen Inlösunggehen des Metalles oder als Verhalten des Metalles als unangreifbare Elektrode sich äußert. Alle Passivitäts-Theorien suchen diesen Potentialsprung und das verschiedene Verhalten der Metalle zu erklären. Nachstehend sind kurz die heute hauptsächlich zur Diskussion stehenden Theorien aufgezählt.

Die Oxydhaut Theorie erklärt das Verhalten durch Bildung einer Oxydhaut, an der der neue Vorgang sich einstellen soll.

Nach der Sauerstoff-Theorie soll sich an der Anode Sauerstoff abscheiden, der durch seine steigende Konzentration die Potentialverschiebung bis zur Sauerstoffentwicklung bewirkt.

Nach der Metallumwandlungs-Theorie soll entweder ein „Zwangszustand" des Metalles herbeige-

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 850 (1928).

[2]) Es handelt sich also nicht, wie Herr Hinnüber schreibt um Mitteilung von Beobachtungen, sondern die zugrunde liegenden Beobachtungen sind in den dort zitierten Arbeiten enthalten und auch nicht um Besprechung einer Stelle der Arbeit von Strauß und Hinnüber, sondern um die Prüfung der prinzipiellen Zulässigkeit der Vorstellungen der Sauerstofftheorie der Passivität.

[3]) Zschr. Elektrochem. B. **34**, 413 (1928).

[4]) Diese Zeitschrift **34**, 840 (1928).

Digitized by Google

führt werden, (Hittorf) der entweder in einer Wertigkeitsänderung des Metalles (Krüger-Finkelstein) oder in einer Verschiebung der Elektronenkonfiguration des Metalles (W. J. Müller) oder in einer nicht stabilen Verschiebung des inneren Gleichgewichtes des Metalles (Verstörung) Smith, bestehen soll.

Experimentelle Feststellungen führten mich schon 1909 zu der Anschauung, daß das Phänomen der Passivierung eines Metalles ein Komplex ist, daß nämlich der erste Teil der Passivierung in einer Bedeckung mit einer Oxyd- oder Salzschicht besteht und daß die eigentliche Passivierung (chemische Passivität) unter Wirkung der durch die Bedeckung gesteigerten effektiven Stromdichte, durch Metallumwandlung im Sinne einer der Metall-Theorien vor sich geht.

Die experimentellen Feststellungen über den zeitlichen Verlauf der anodischen Polarisation, wie sie in der letzten angeführten Arbeit enthalten sind, haben nun einwandfrei ergeben, daß die anodische Passivierung ein Metalles durch die letztgenannte Theorie vollständig beschrieben werden kann. Es hat sich gezeigt, daß der erste Abfall der Stromstärke an dem anodisch beladenen Metall in allen bisher beobachteten Fällen auf die Vergrößerung des Widerstandes durch die Bildung einer Deckschicht zurückzuführen ist. Die Natur dieser Deckschicht hängt hauptsächlich von der Natur der Anions ab und muß in jedem einzelnen Falle gesondert festgestellt werden. Diese Feststellung erklärt die außerordentliche Abhängigkeit der Erscheinungen der anodischen Polarisation (Passivierung) von der Natur des Elektrolyten, die keine der oben angeführten Theorien allein erklären konnte. Sie erklärt ferner restlos diejenigen Passivierungserscheinungen, daß nach Stromabfall das anodische Metall noch mit niedrigster Wertigkeit in Lösung geht, und es wurde vorgeschlagen, diese ganze Gruppe mit dem Namen „Bedeckungs-Passivität“ zu bezeichnen.

Der Kurvenverlauf der Strom-Zeitkurve wird durch die in den Arbeiten [1]) „Über die Theorie der Passivitätserscheinungen“ entwickelten Formeln, die sich mit den Tatsachen im Einklang befinden, beherrscht. Das Verhalten von Metallen, die „chemische Passivität“ im Sinne Försters zeigen, also Eisen, Nickel, Chrom u. a. besteht darin, daß der Abfall der Stromstärke nur bis zu einem bestimmten Punkt der Abfallkurve geht und daß dann an der Elektrode ein anderer Vorgang einsetzt. Aus den Gleichungen für die Abfallkurve geht hervor, daß diese Änderung bei einer wesentlich erhöhten effektiven Stromdichte vor sich geht. Es ist also zu untersuchen, was die Änderung des Vorganges bei der erhöhten effektiven Stromdichte bewirken kann. Hierbei ist zu beachten, daß das Metall, solange es aktiv in Lösung geht, auch bei den erhöhten Stromdichten, wie die Erscheinungen der Bedeckungspassivität beweisen, sein aktives Potential behält. Damit ist aber jeder Vorgang ausgeschlossen, der ein höheres Potential erfordert, somit ist die Bildung höherwertiger, leitender Oxydschichten und die Bedeckung mit Sauerstoff als Ursache der Passivierung ausgeschlossen. Übrig bleibt nur eine Änderung des Metalles selbst unter Einwirkung der erhöhten Stromdichte, die durch eine Änderung der Elektronenkonfiguration der äußersten Metallschichten durch den Einfluß der hohen Stromdichte zustande kommen kann. Dieser Zustand der Metalloberfläche ist ein Zwangszustand im Sinne Hittorfs und ist im allgemeinen nur solange beständig, wie sich die hohe Stromdichte, sei es durch Strom von außen, sei es durch Lokalströme, aufrechterhält. Er kann aber auch, wie dies beim Chrom zu sein scheint, eine gewisse Metastabilität besitzen und so längere Zeit scheinbar stabil bleiben.

Über die Natur der Änderungen lassen sich zur Zeit bestimmte Angaben nicht machen. Es wird aber möglich sein, die für diese Umwandlung zur Verfügung stehenden Energiebeträge, durch Messungen der „effektiven passivierenden Stromstärke“ nach den oben geschilderten Prinzipien zu erfassen.

Die Tatsache, daß man auch die Selbstpassivierung von Eisen in oxydierenden Medien schon von jeher durch die Wirkung von Lokalströmen erklärt hat, ergibt, daß bei Erscheinungen der Selbstpassivierung die Lokalströme im Sinne der hier geschilderten Versuche passivierend wirken. Daß sich die periodischen Erscheinungen, welche Herr Strauß und Hinnüber beobachtet haben, auf diese Art in einfacher Weise erklären lassen, hat sich schon in der vorhergehenden Arbeit gezeigt.

Zusammenfassung.

Die von Herrn Hinnüber an Stelle anodischer Sauerstoffentwicklung in den Lokalelementen zur Erklärung der Schwingungserscheinungen an Chromlegierungen herangezogene passivierende Wirkung von im Elektrolyten gelösten Sauerstoff auf das Metall, ist nach neueren Versuchen von Müller und Konopicky, nicht möglich. Gelöster Sauerstoff beeinflußt nur das kathodische, nicht aber das anodische Verhalten im Reststromgebiet.

Die verschiedenen Passivitäts-Theorien werden im Anschluß an eine Bemerkung des Herrn Hinnüber, über die mangelnde experimentelle Aufklärung der anodischen Passivierung an Hand der Arbeiten aus dem Laboratorium des Verfassers einer eingehenden Diskussion unterzogen und gezeigt, daß die anodische Passivierung primär immer in einer Deckschichtenbildung und sekundär bei Metallen, die chemische Passivität zeigen, nur durch eine Änderung des Metalls unter Wirkung experimentell gefundenen hohen „effektiv passivierenden Stromdichte“ beruht.

(Eingegangen am 20. November 1928).

[1]) W. J. Müller u. K. Konopicky, Monatsh. Chem. **48**, 711 (1927); W. J. Müller u. O. Löwy, Monatsh. Chem. **49**, 47 (1928); W. J. Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 571 (1928).

Digitized by Google

ÜBER DIE EXPERIMENTELLEN GRUNDLAGEN DER PASSIVITÄTSTHEORIE.

ZUR VORAUFGEHENDEN ARBEIT VON W. J. MÜLLER.

Von *J. Hinnüber.*

Wie häufig, so ist auch bei der Diskussion mit Herrn W. J. Müller eine nicht hinreichende Abgrenzung der zu diskutierenden Erscheinungen ein Hauptgrund des Auseinandergehens der Meinungen. Die Betrachtungen von Strauß und Hinnüber[1]) beziehen sich auf die Fälle, bei denen bei der Passivierung des Metalles, hier Chrom und chromreiche Stähle, keine passivierenden Deckschichten sichtbar werden. Auch beim Eisen kann bei anodischer Passivierung dieser Fall eintreten, bei dem sich das Reflexionsvermögen der polierten Eisenoberfläche nicht ändert[2]). Für diese Fälle ist von G. Tammann[3]) die Bildung von Sauerstoffbelegungen ausgesprochen worden, und hierauf beziehen sich unsere Beobachtungen und deren Diskussion.

Im Folgenden sollen die Resultate einiger neuerer Untersuchungen betreffend die Selbstpassivierung erwähnt werden, da auch bei diesen die Bildung von Deckschichten nicht beobachtet wurde. Im Laboratorium von G. C. Schmidt, der früher die Sauerstofftheorie ablehnte, wiesen H. Eggert[4]) und A. Hasebrink[5]) nach, daß aktives Chrom dauernd aktiv bleibt, wenn es in trockenem Wasserstoff oder Stickstoff aufbewahrt wird, daß aber bloßes Einleiten von Sauerstoff oder Lagern an der Luft genügt, um Passivierung zu bewirken. Dieses Chrom verhält sich gegen Säuren ebenso unangreifbar wie anodisch passiviertes Chrom. Unter den Bedingungen der Luftpassivierung ist jedoch eine Stromwirkung, wie sie Herr Müller in seiner Metallumwandlungstheorie fordert, nicht gut anzunehmen, und es liegt daher kein Grund vor, dem in einer wässerigen Lösung vorhandenen Sauerstoff die passivierende Wirkung abzusprechen. G. Tammann hat gezeigt, daß kathodisch aktivierte Chromlegierungen um so schneller passiv werden, je höher die Sauerstoffkonzentration der Lösung ist. Diese Abhängigkeit der Passivierung vom Sauerstoff bzw. der aktivierende Einfluß des Wasserstoffs, der der Ausbildung der Sauerstoffbelegung entgegenwirkt, geht auch aus der Arbeit von B. Strauß[1]) „Über nichtrostende Stahle“ und aus den Untersuchungen von C. Benedicks und R. Sundberg[2]) deutlich hervor.

Wenn Chrom mit einem Potential von Eh ± o Volt unangreifbar ist, gleich, ob es dieses Potential durch anodische Passivierung oder durch Einwirkung von Luftsauerstoff annimmt, so liegt kein zwingender Grund vor, diesem auf verschiedenem Wege erreichten Potential verschiedene Zustände zuzuordnen. Die Erklärung von Herrn W. J. Müller, die Potentialverschiebung durch Sauerstoff sei „eine Erscheinung für sich“[3]) und habe nicht als eigentliche Passivierungsursache zu gelten, folgt zwar aus seiner Metallumwandlungstheorie, kann aber nicht als Beweis gegen die Sauerstofftheorie angesehen werden.

Übrigens ist die Annahme der Verschiebung der Elektronenkonfiguration nach W. J. Müller mit der Sauerstoffbelegung nicht unvereinbar, da eine Valenzbetätigung der Sauerstoffatome oder -Moleküle, wie sie G. Tammann annimmt, auch eine Verschiebung der Elektronenkonfiguration in den Eisen- oder Chromatomen verursacht.

Da neue Gesichtspunkte nicht zu erwarten sind, betrachte ich hiermit die Diskussion als beendet.

Essen, Januar 1929.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 407 (1928).
[2]) W. J. Müller und J. Königsberger, Physikal. Ztschr. **5**, 413 (1904).
[3]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 257 (1923).
[4]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 94 (1927),
[5]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 819 (1928).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 317 (1927).
[2]) Iron Steel Inst. (1926) 177.
[3]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 487 (1928).

(Eingegangen 8. Januar 1929.)

ZUR BERECHNUNG DER THEORETISCHEN POTENTIALE VON KALIUM UND NATRIUM.

Von *P. Droßbach.*

Vor einiger Zeit[1]) berechnete ich die theoretischen Potentiale von Kalium und Natrium und fand $\varepsilon_{Na} = -2{,}52$ V bzw. $\varepsilon_K = -2{,}72$ V. Die experimentell bestimmten Werte sind jedoch $-2{,}72$ bzw. $-2{,}92$ V und konnte ich letztere bei der Extrapolation von eigenen Messungen an Amalgamen bestätigen. Überraschend war hierbei, daß die experimentellen Werte unedler als die theoretischen lagen, während eher das Gegenteil zu erwarten war.

Bei der Berechnung der Zersetzungsspannung einiger Schmelzflußelektrolyte aus geschmolzenen Mischungen bemerkte ich, daß häufig bei molaren „Lösungen“ (je nach dem Molekulargewicht des „Lösungsmittels“) das Glied $RT\Sigma n_1 \ln c_1$ in der Gleichung

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 205 (1928).

Digitized by Google

$$\Phi = Q - \Sigma T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - RT \Sigma n_i \ln c_i$$

verhältnismäßig hohe Werte annehmen kann und durchaus nicht immer vernachlässigbar ist. Ich unterzog daher jetzt meine frühere Berechnung der Potentiale von Natrium und Kalium einer Nachprüfung und stellte fest, daß der Einfluß der Konzentrationen erheblich größer ist, als ich vermutete.

Die Konzentrationen in $RT\Sigma n_i \ln c_i$ sind gegeben mit $c_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$, d. i. gleich dem Quotienten aus der Anzahl der Mole der betreffenden Molart und der Summe der Mole sämtlicher Molarten der Lösung. Diese thermodynamischen Konzentrationen sind also ganz anderer Art wie die sonst als Mol/Liter definierten; z. B. bedeutet hier die Konzentration 1 den reinen Stoff.

Für die Berechnung wurden die Dissoziationsgrade aus Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt und zwar $\alpha_{NaCl} = 0{,}70$, $\alpha_{KCl} = 0{,}76$ und $\alpha_{KBr} = 0{,}75$. Die Molzahlen in einer $^1/_1$-molaren NaCl-Lösung sind also 0,30 NaCl, 0,70 $Na^{\cdot}$, 0,70 Cl' und 55,6 H_2O. Es wird also:

$$\Sigma n_i \log c_i = 0{,}30 \log \frac{0{,}30}{57{,}3} + 2 \cdot 0{,}70 \log \frac{0{,}70}{57{,}3} + 55{,}6 \log \frac{55{,}6}{57{,}3} = -3{,}42$$

und folgt jetzt bei $T = 290^0$ abs.

$$-\frac{2{,}3026 \cdot RT \Sigma n_i \log c_i}{23046} = +0{,}20\ V$$

und somit

$$\underline{\varepsilon_{Na} = -2{,}72\ V.}$$

Man sieht hier deutlich den Einfluß (0,045 V, des Lösungsmittels, der in der Theorie der verdünnten Lösungen nicht zum Vorschein kommt) da dann die Konzentration des Lösungsmittels annähernd 1 ist.

In gleicher Weise erhält man für KCl bzw. KBr

$$-\frac{RT\Sigma n_i \ln c_i}{23046} = +0{,}24\ V,$$

so daß jetzt folgt:

aus KCl $\underline{\varepsilon_K = -2{,}97\ V}$,

aus KBr $\underline{\varepsilon_K = -2{,}96\ V}$.

Derselbe Rechnungsgang muß auch bei der Berechnung der Zersetzungsspannung von HCl angewendet werden und wird die Differenz zwischen Messung und theoretischem Wert noch größer. Die Erklärung hierfür war schon früher gegeben.

Den jetzt ohne jede besondere Vernachlässigung[1]) berechneten Potentiale kommen die experimentell bestimmten sehr nahe. Die noch bestehende Differenz liegt jedoch durchaus im Bereich sämtlicher möglichen Fehler.

Lautawerk, Dezember 1928.

[1]) Die Voraussetzung, daß die spez. Wärme der Lösung (besonders im festen Zustande bei Abwesenheit von Mischkristallen zwischen „Lösungsmittel" und Salz) additiv berechenbar sein muß, wurde schon früher Ztschr. Elektrochem. **34**, 716 (1928) begründet.

(Eingegangen am 17. Dezember 1928.)

AKTIVATOR, PROMOTOR ODER VERSTÄRKER?

ZUR NOMENKLATUR KATALYTISCHER ERSCHEINUNGEN.

Von *A. Mittasch.*

Für die zuerst in der Badischen Anilin- und Sodafabrik beim Studium von Ammoniak-Katalysatoren (ab 1909) systematisch verfolgte Erscheinung, daß Einstoff-Katalysatoren durch Zusatz eines zweiten Stoffes Wirkungssteigerungen weit über die Additivität hinaus erlangen können — und zwar auch dann, wenn dieser zweite Stoff an sich die betreffende Reaktion nicht katalysiert —, sind zur Zeit in der Literatur verschiedene Ausdrücke gebräuchlich. Einerseits wird die Bezeichnung „Aktivator" für den wirkungssteigernden Zusatzstoff und „Aktivierung" für den Vorgang bzw. den hervorgerufenen Effekt angewendet, andererseits — vor allem in der angelsächsischen Literatur — der Ausdruck „promoter" (Promotor) bzw. Promotorwirkung oder schließlich auch der Ausdruck „Verstärker", so daß die Frage auftaucht, ob fernerhin die verschiedenen Ausdrücke nebeneinander gebraucht werden sollen oder ob ein einheitlicher Sprachgebrauch erzielt werden kann. In historischer Hinsicht ist folgendes zu sagen:

Zu dem Zweck, die kostspieligen Katalysatoren Habers (Osmium, Uran) durch wohlfeile und leicht zugängliche Kontaktmassen zu ersetzen, war auf Veranlassung von Bosch durch den Verfasser und seine Mitarbeiter versucht worden, wenig wirksamen Metallen wie Eisen eine höhere katalytische Wirksamkeit zu erteilen[1]). Dabei hatte sich als wichtigstes Resultat die Tatsache ergeben, daß Eisen und andere Metalle durch Zusätze der verschiedensten Art in ihrer Wirkung verbessert werden können. Diese Erkenntnis ist in einer Anzahl von Patentschriften niedergelegt worden, wobei für diese Verbesserung der katalytischen Wirkung der Ausdruck „Aktivierung" und für den

[1]) Vgl. Bernthsen, Ztschr. angew. Chem. 14, (1913), sowie A. Mittasch, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 21 (1926).

Digitized by Google

wirksamen Zusatzstoff der Ausdruck „Aktivator" gebraucht wurde[1]). Bei der Einreichung der grundlegenden Aktivierungspatente in Amerika und England wurde dann von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf Vorschlag ihrer Berater englischer Nationalität statt Aktivator in der Übersetzung das Wort „promoter" für die günstig wirkenden Zusätze gebraucht[2]). Dieser Ausdruck hat sich weiter in der technischen und wissenschaftlichen Literatur Englands und Amerikas verbreitet, und er ist von hier auch in das deutsche Schrifttum eingedrungen (vgl. z. B. Hinshelwood, Reaktionskinetik, deutsche Ausgabe von E. Pietsch und G. Wilcke, Leipzig 1928, S. 181).

Zu Gunsten des Ausdruckes „Promotor" kann angeführt werden, daß eine Verwechslung dieser Bezeichnung für die Verbesserung der Wirkung eines einfachen Katalysators durch eine zweite Substanz, also für eine stofflich erzielte Wirkungssteigerung, mit andersartigen Begriffen nicht möglich ist, während den Ausdrücken „Aktivator" und „Aktivierung" eine unter Umständen irreführende Identität mit den üblichen Bezeichnungen der Reaktionskinetik anhaftet, durch die die energetische „Aktivierung" von Molekülen und die dazu aufzuwendende Aktivierungs-Energie ausgedrückt wird. Im allgemeinen dürfte die Gefahr einer derartigen Verwechslung nicht gerade groß sein, so daß man sich entschließen könnte, aus historischen Gründen wenigstens in Deutschland die Bezeichnungen „Aktivator" und „Aktivierung" für den Einfluß wirkungssteigender Zusätze beizubehalten und den Ausdrücken „Promotor" und „Promotorwirkung" vorzuziehen. Daneben kann jedoch auch erwogen werden, nach dem Vorgang von Schwab[1]) den Ausdruck „Verstärker" und „Verstärkerwirkung" einzuführen.

Da also den Ausdrücken „Aktivierung" und „aktivieren" (nicht dem Worte „Aktivator") eine gewisse Mehrdeutigkeit anhaftet und da andererseits das in der angelsächsischen Literatur gebrauchte Wort „promoter" (Promotor) in der sprachlichen Abwandlung Schwierigkeiten macht, so wird eine fachmännische Diskussion darüber vorgeschlagen, welcher von den drei Ausdrücken „Aktivator", „Promotor" oder „Verstärker" in Zukunft vorzugsweise oder besser ausschließlich angewandt werden soll[2]).

[1]) D.R.P. 249447 (1910) und dessen Zusatzpatente, insbes. D.R.P. 276133.

[2]) Vgl. U.S.A.P. 1068967 (1913) und E.P. 19249 (1910).

[1]) G. M. Schwab, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. VII, S. 322ff. (1928).

[2]) Verfasser neigt vorerst dazu, trotz der vorhandenen Bedenken an dem Ausdruck „Aktivierung" festzuhalten, zumal da die Mehrdeutigkeit dieses Wortes — stoffliche Beeinflussung oder energetische Erregung — zwar an sich vorhanden ist, praktisch aber kaum zu Mißverständnissen führen wird.

(Eingegangen 18. Dezember 1928.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. physikal. Chem. A 138 (1928), Nr. 5, S. 345. Kamienski: Über metallisch-nichtmetallische Elektrodenpaare. [Zur potentiometrischen Maßanalyse.]

Nr. 5, S. 349. Freundlich und Söllner: Zur Erklärung des „elektrokapillaren" Becquerelphänomens.

Nr. 5, S. 357. Andauer: Über an der Grenzfläche von Metall und Luft auftretende Potentialdifferenzen.

A 139 (1928) Haber-Band, S. 32. Schenck, Fricke und Brinkmann: Untersuchungen über metallische Fasern. [Bildung durch elektrolytische Wirkung einer Thermokette $Ag^{\downarrow}_{T_1}Ag_2S^{\downarrow}_{T_2}Ag$.]

Haber-Band, S. 597. Volmer: Zur Theorie der Vorgänge an unpolarisierbaren Elektroden.

Annalen der Physik (IV) **87** (1928), Nr. 23, S. 377. Bühl: Über den Gaseinfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen. [Keine Einwirkung der gelösten Gase auf Leitvermögen der Elektrolyte.]

Forschungen und Fortschritte 4 (1928), Nr. 34, S. 358. Falkenhagen: Die Bedeutung der Relaxationszeit in der neueren Theorie starker Elektrolyte.

Ztschr. analyt. Chem. 75 (1928), Nr. 9/11, S. 321. Brennecke: Die schnellelektrolytische Abscheidung von Cadmium und Zink und ihre Trennung mittels Kontrolle der Badspannung.

Journ. physical Chem. 32 (1928), Nr. 12, S. 1787. Fetzer: Die Elektrolyse von Schwefelnatriumlösungen.

Philos. Magazine 6 (1928), Nr. 40, S. 1231. Williams und Evans: Die elektrische Leitfähigkeit verdünnter flüssiger Amalgame von Gold und Kupfer bei verschiedenen Temperaturen.

Ind. Engin. Chem. 20 (1928), Nr. 12, S. 1373. Kohman und Sanborn: Faktoren, die die relativen Potentiale von Zinn und Eisen beeinflussen.

II. Angewandte Elektrochemie.

Chemiker-Ztg. 52 (1928), Nr. 101, S. 981. Chemnitius: Elektrolytische Kupferraffination. (Schluß in Nr. 103, S. 1001.)

Ztschr. f. Metallkunde 20 (1928), Nr. 12, S. 448. Sutton und Willstrop: Über die Beschaffen-

Digitized by Google

heit der durch anodische Oxydation auf Aluminium erzeugten Schutzhaut. (Ref. nach Journ. Inst. of Metals 38 (1927), S. 259.)

Nr. 12, S. 449. Sutton und Sidery: Schutz von Aluminium und seinen Legierungen gegen Korrosion. [Durch anodische Oxydation.] (Ref. nach Journ. Inst. of Metals 38, II (1927), S. 241.)

Metallbörse 18 (1928), Nr. 98, S. 2721. Silberstein: Die Herstellung von Ferrosilicium im elektrischen Ofen.

Metall und Erz 25 (1928), Nr. 24, S. 637. Schächterle und Rieke: Über die elektrolytische Raffination wismuthaltigen Bleies.

Metal Industry 33 (1928), Nr. 24, S. 557. Charlier: Das elektrolytische Galvanisieren von Draht und Streifen [„strip"].

Nr. 25, S. 589. Evans: Korrosion an Metallen mit besonderem Hinweis auf metallische Schutzüberzüge.

Nr. 25, S. 593. Moore: Allgemeine Übersicht über Cadmium [u. a. elektrolytische Gewinnung].

Rev. de Métallurgie 25 (1928), Nr. 11, S. 630. de Lattre: Herstellung von Cadmium-Überzügen. Lechner.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177 (1928), S. 124. B. Bobtelsky und O. Kaplan: Über katalytische Effekte im konzentrierten Salzmilieu. Nach Versuchen mit $KMnO_4$.

S. 323. Bobtelsky und O. Kaplan: Über den Einfluß konzentrierter Elektrolyte auf den Ablauf chemischer Prozesse. Versuche mit $KMnO_4$.

Ztschr. physikal. Chem. A 139 (1928), Haber-Band, S. 64. F. Bonhoeffer und P. Harteck: Über die Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen.

S. 75. F. Bonhoeffer und H. Reichardt: Zerfall von erhitztem Wasserdampf in Wasserstoff und freies Hydroxyl.

S. 482. H. Beutler und B. Josephy: Energiesteigerung bei Elementarprozessen.

Ztschr. physikal. Chemie B 1 (1929), S. 385. G. M. Schwab und E. Pietsch: Zur Topochemie der Kontaktkatalyse.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929). (Referate über Vorträge auf der 1. Internationalen Tagung für physikalische Chemie, Paris.)

S. 23. H. Damianovich: Betrachtungen über die physikalisch-chemische Dynamik und die chemische Inaktivität.

S. 24. H. Kallmann: Über die Wechselwirkung zwischen Molekülen und Elektronen.

S. 24. G. W. Norrish: Über die Aktivierung des Stickstoffperoxydes.

S. 25. G. Kornfeld: Der Energieaustausch zwischen angeregten Atomen und Molekülen und seine Bedeutung in der chemischen Kinetik.

S. 25. T. M. Lowry: Eine elektrolytische Theorie der Katalysen durch Säuren und Basen.

S. 25. E. Baur: Über die Beziehungen zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der chemischen Kinetik.

S. 26. M. Bodenstein: Zerfall von Stickstoffpentoxyd.

S. 26. A. Berthoud: Über die Existenz triatomarer Halogenmoleküle und ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen.

S. 26. Farrington-Daniels: Der Einfluß der Strahlung auf die Zersetzung von N_2O_5.

S. 27. H. Grimm: Struktur der Moleküle und Reaktionsgeschwindigkeit.

S. 28. A. Egerton: Der Mechanismus der Verbrennung.

S. 29. G. M. Schwab: Bemerkungen zur Kontaktkatalyse.

S. 29. J. Perrin: Über die Aktivierung von Molekülen.

S. 30. J. Perrin: Über die Desaktivierung von Molekeln.

Chemiker-Ztg. 52 (1928), S. 1004. G. M. Schwab und E. Pietsch: Über den Mechanismus heterogener Gasreaktionen.

Physikal. Berichte 9 (1928), S. 2137. B. Batscha: Die katalytische Wirkung des Platins und das chemische Massenwirkungsgesetz. (Ref. nach Ztschr. f. Unterr. 41 [1928], S. 226.)

Nature 122 (1928), S. 923. G. W. Norrish: Der Geschwindigkeitskoeffizient einer homogenen bimolekularen Gasreaktion.

Transactions of the Faraday Soc. 24 (1928), S. 545. T. M. Lowry: Einige Probleme der homogenen Katalyse.

S. 552. C. N. Hinshelwood: Homogene Katalyse.

S. 565. N R. Dhar: Ionisation bei chemischen Umsetzungen.

S. 567. N. R. Dhar: Negative Katalyse bei langsamen und beschleunigten Oxydationen.

S. 571. E. K. Rideal: Hemmungen bei chemischen Reaktionen.

S. 574. F. Cill, E. W. J. Mardles und H. C. Tett: Phosphoreszenz und Autokatalyse während langsamer Verbrennung.

S. 596. J. A. Christiansen: Bericht über die Theorie der Kettenreaktionen.

Digitized by Google

S. 601. J. Bäckström: Mechanismus der Hemmung von Auto-Oxydations-Reaktionen.

S. 606. M. Polanyi: Hemmung von Kettenreaktionen durch Brom.

S. 611. J. Boeseken: Theorie der molekularen Verzerrung, angewandt auf homogene Katalyse.

S. 620. G. W. Norrish und P. Smith: Ein neuer Fall einer photochemischen Katalyse: Reaktion zwischen NO und $(CN)_2$ und ihr Mechanismus.

S. 630. J. N. Brönsted: Theorie über Säure- und Base-Katalyse.

S. 640. M. Dawson: Katalytische Wirkung von Säuren und Basen und der Einfluß von Neutralsalzen.

S. 651. H. v. Euler: Verbindungen zwischen Katalysatoren und Substraten und ihre Reaktionsfähigkeit.

S. 666. S. Harned und G. Akerlöf: Untersuchung von Salzwirkung bei homogener Katalyse.

S. 678. O. Rice und J. Sullivan: Keto-Enol-Isomerisation und Mechanismus homogener Reaktionen.

S. 687. A. Skrabal: Über die Kinetik von Säure- und Base-Katalyse.

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. A 138 (1928), S. 289. H. Zeise: Über die Temperaturabhängigkeit der Gasadsorption.

A 139, Haber-Band, S. 151. W. Kälberer und H. Mark: Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges.

S. 386. A. Mittasch und W. Frankenburger: Über die Reaktionsfähigkeit von dampfförmigem Eisen gegenüber molekularem Stickstoff. Ein Beitrag zur Frage der Stickstoffbindung an Eisen.

S. 497. H. Kautsky und G. Blinoff: Siloxen als Adsorbens.

Ztschr. physikal. Chem. B I (1929), S. 369. J. Leipunsky: Die Oxydation des Hg in Gegenwart von glühendem Platin.

Ztschr. f. angew. Chemie 42 (1929). (Referate über Vorträge auf der 1. Internationalen Tagung für Physikalische Chemie in Paris.)

S. 27. D. Reichinstein: Selektivität der Adsorption vom Standpunkt des Parallelismus zwischen der chemischen Affinität und den Adsorptionskräften.

S. 29. W. Frankenburger: Über die Reaktion zwischen Stickstoff und atomarem Wolfram, sowie atomarem Fe; ein Beitrag zur Frage nach der Natur der aktiven Stellen metallischer Katalysatoren.

Ztschr. Elektrochem. 34 (1928), S. 805. L. v. Putnoky und G. Szelényi: Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Gasgemischen, die außer Luft Alkohol und Äther enthalten, durch verschiedene Silica-Gele. I.

S. 829. A. Mittasch, E. Kuß und O. Emert: Beitrag zur Kenntnis der Ammoniakkatalyse mit Eisen. Zersetzung von Ammoniak an Eisen.

Physikal. Ztschr. 29 (1928), S. 873. M.-Th. Isselstein: Über Adsorption.

Physikal. Ber. 9 (1928), S. 2156. (Ref. n. Sill. Journ. (5) **16** (1928), S. 247). A. Fleischer: Die Adsorption von Dämpfen.

Journ. Chem. Soc. 1928, S. 2870. D. Mc. Kie: Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Kohle.

S. 2952. A. Smiths: Adsorption von Dampf an Quarz- oder Glaswänden.

Journ. Chim. Phys. 25 (1928), S. 605. A. Pinkus und L. de Brouckère: Über die Adsorption von Elektrolyten an kristallinen Oberflächen.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 177 (1928), S. 17. F. Förster und E. Haufe: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. II. Über die Selbstzersetzung wäßriger Bisulfitlösungen und ihre katalytische Beschleunigung durch Selen.

S. 137. Bobtelsky und Rosenberg: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Salzen.

Ztschr. physikal. Chem. A 139 (1928), Haberband, S. 169. E. H. Riesenfeld und D. Gurian: Über die Zwischenprodukte der Methanverbrennung.

S. 453. E. Berl, K. Heise und K. Winnacker: Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 23. Nicola: Versuche über die katalytische Zersetzung von H_2O_2 durch Elektrokolloide.

Ber. 61 (1928), S. 2465. A. Bahr und Th. Bahr: Die Methansynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen an Nickel.

Naturwiss. 16 (1928), Haber-Festheft, S. 1071. R. le Rossignol: Zur Geschichte der Herstellung von synthetischem Ammoniak.

Ztschr. Kristallogr. 69 (1928), S. 26. A. Osawa und Sh. Iwaizumi: X-Strahlenuntersuchung von Eisen- und N-Legierungen.

Metallbörse 18 (1928), S. 2810. (Ref. nach Weinberger in Masl. Jirov. Delo., Sept. 1928). Regenerierung von Nickelkatalysatoren.

Journ. Physical Chemistry 32 (1928), S. 1808. R. Lewis: Die katalytische Zersetzung von Natriumhypochlorit-Lösungen.

Digitized by Google

Nature 122 (1928), S. 962. G. Hägg: X-Strahlen-Untersuchungen an den Nitriden von Eisen.

S. 882. H. Constable: Höhere Kohlenwasserstoffe aus Methan.

Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), S. 2891. M. Kilpatrick: Katalyse bei der Wasseranlagerung an Essigsäureanhydrid.

Transact. of the Faraday Soc. 24 (1928), S. 245. B. H. Williams: Thermische Zersetzung von H_2O_2 in wäßriger Lösung.

S. 486. C. Pona: Zersetzung von H_2O_2 in Gegenwart und Abwesenheit von NaOH.

S. 530. W. M. Wright und A. Rideal: Über die Zersetzung von H_2O_2 an verschiedenen Oberflächen.

S. 539. W. M. Wright: Thermische Zersetzung von H_2O_2.

S. 559. C. H. Gibson und C. N. Hinshelwood: Einfluß von Stickstoffperoxyd auf Vereinigung von H_2 und O_2, ein Fall von „Spurenkatalyse".

S. 562. H. Moureu: Katalytisches Phänomen bei der Tautomerisation von gewissen α-Diketonen.

Ind. engin. Chem. 20 (1928), S. 1327. P. K. Frolich, M. R. Fenske, P. S. Taylor und C. A. Southwich: Katalysatoren für die Bildung von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. II. Synthese von Methanol mit Cu-Zn-Katalysatoren.

S. 1341. D. F. Smith, O. Hawk und D. A. Reynolds: Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen aus Wassergas. II.

Fuel 7 (1928), S. 518. R. L. Brown und A. E. Galloway: Methanol aus Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Bull. IV (1928), S. 1101. R. Escourrou: Katalytische Hydrierung unter vermindertem Druck. Reduktion von Methylheptanol.

Compt. rend. 187 (1928), S. 1092. Ch. Moureu und Ch. Dufraisse: Autoxydation und antioxygene Wirkung. (XXXIII). Katalytische Eigenschaften von Antimon und Wismut und ihren Verbindungen und von einigen Vanadiumverbindungen.

S. 1266. Ch. Moureu und Dufraisse: Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften von Silicium, Bor und ihren Verbindungen.

Journ. Russ. phys. chem. Gesellsch. 60 (1928), S. 1237. E. J. Spitalski, N. N. Petin und B. A. Konolvalow: Heterogene Katalyse des H_2O_2 durch Kupferverbindungen.

S. 1271. E. J. Spitalski, N. N. Petin und E. Burow: Katalyse und Umwandlungsprozesse von Kolloiden. I. Katalyse des H_2O_2 durch Eisenverbindungen.

S. 1291. E. J. Spitalski, N. N. Petin und E. J. Burow: Katalyse und Umwandlungsprozesse von Kolloiden. II. Untersuchung des Mechanismus der Hydrolyse von Eisensalzen und der Eigenschaften kolloider Hydrosole bei der katalytischen Wirkung von Eisen-Ionen.

S. 1317. E. J. Spitalski, N. N. Petin und E. J. Burow: Katalyse und Umwandlungsprozesse von Kolloiden. III. Kolloide Eisen-Hydrogele und ihre Umsetzungen. Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Handbuch der allgemeinen Chemie unter Mitwirkung vieler Fachleute herausgegeben von **Paul Walden** und **Carl Drucker**. Bd. VII. Thermochemie von W. Swietoslawski. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1928. 253 Seiten. Preis brosch. 31,— M., geb. 33,— M.

Die vorliegende Monographie behandelt die Thermochemie, die Arbeitsmethoden und die Analyse der thermochemischen Daten insbesondere in dem Gebiete der organischen Chemie. Der Verfasser war bestrebt, die drei Teilgebiete der thermochemischen Untersuchungen, an deren Entwicklung er persönlich teilgenommen hat, zusammenfassend darzustellen. Es sind dies erstens die direkten Forschungen über die Umwandlungswärmen organischer Verbindungen in andere, zweitens die zwecks Einführung einer thermochemischen Maßeinheit und zwecks Beseitigung der Divergenzen des bisher gesammelten Zahlenmaterials vorgenommenen Untersuchungen und schließlich die Forschungen über die Natur der Atombindungen der typischen organischen Verbindungen. Diese drei Probleme suchte der Verf. derartig in ihrem Zusammenhange darzustellen, daß sich der Leser über die Verhältnisse, welche sich gegenwärtig, vor der vollzogenen Korrektur des bestehenden Zahlenmaterials, feststellen lassen einen möglichst genauen Begriff bilden könne.

Der Inhalt zerfällt in drei Teile:

Erster Teil: Methodik der calorimetrischen und thermoschemischen Messungen. Er zerfällt in sechs Kapitel: Methodik der calorischen Messungen; Bestimmungen der calorimetrischen Hilfskonstanten; Methodik der eigentlichen thermochemischen Messungen; die Verbrennungswärmen chemischer Verbindungen; die thermochemischen Gleichungen und die Anwendung des Hess'schen Gesetzes; Anwendung der thermochemischen Methode zu Untersuchungen komplizierter chemischer Verbindungen

Zweiter Teil: Analyse des thermochemischen Zahlenmaterials. Dieser zerfällt in folgende Kapitel: Die Additivität in der Thermochemie; Kohlenwasserstoffe; Aldehyde und Ketone; Äther; Alkohole; Ester; Säuren: Wichtigste Ergebnisse der Messungen von Stohmann; Amine, Nitrile und Isonitrile: Säureamide und Imide; Azo- und Hydrazoverbindungen; Die thermochemischen Eigenschaften der salpetrigen Säure und der Derivate derselben; Thermochemie der Salpetersäure und der Nitroverbindungen; Anhang zur Thermochemie des dreiwertigen Stickstoffs; Schwefelhaltige Verbindungen; Halogenhaltige Verbindungen.

Dritter Teil: Thermochemie der Atombindungen mit folgenden Kapiteln: Verbindungen einfachster Struktur und Zusammensetzung; Bildungswärme der einzelnen Atombindungen; Strukturtheorien der Materie und die

Digitized by Google

thermochemischen Ergebnisse; Kurzer Umriß der Materie der Thermochemie der Elektrolyte.

Das Buch bedarf keiner besonderen Empfehlung. Sein Erscheinen wird von jedem lebhaft begrüßt werden, der sich mit thermochemischen oder der mit Thermochemie zusammenhängenden Fragen befaßt. E. M.

Enzyklopädie der technischen Chemie unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Genf. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Zweiter Band: Auslaugapparate — Calciumcarbid. Mit 309 Textbildern. Urban und Schwarzenberg 1928. Berlin — Wien. Geh. 40,— M., geb. 48,— M.

Bezüglich des allgemeinen Zieles, das die Ullmannsche Enzyklopädie verfolgt, sei auf die Besprechung des ersten Bandes in dieser Zeitschrift Bd. 34, S. 672 verwiesen. Die dort ausgesprochene Hoffnung auf gleichmäßige Güte auch der folgenden Bände erfüllt der nunmehr vorliegende zweite Band vollauf, und es ist besonders erfreulich, daß er nicht lange hat auf sich warten lassen.

Bei solchen Sammelwerken kann man häufig die Beobachtung machen, daß wegen der großen Zahl von Mitarbeitern die einzelnen Artikel recht ungleichmäßig sind auch bezüglich der Verteilung des Raumes auf die einzelnen Kapitel. Dies ist hier nicht der Fall, und das ist das Verdienst des Redakteurs, der sich seine Mitarbeiter richtig ausgesucht und ihnen den Umfang gemäß der Bedeutung des Stoffes zugewiesen hat.

Auf Einzelheiten kann bei der Besprechung eines so umfangreichen Werkes nicht eingegangen werden. Nur um die Vielseitigkeit des Inhaltes zu kennzeichnen, sollen einige umfangreichere Abschnitte aufgezählt werden, die in diesem zweiten Band enthalten sind: Baumwolle, Beleuchtung und Lichtmessung, elektrische Beleuchtung, Benzoësäure, Benzol und Abkömmlinge, Bier, Blei, Bleicherei, Bleifarben, Bor und seine Verbindungen, Braunkohle nebst Schwelerei, Brennstoffe, Brom, Cadmium und Cadmiumfarben, Calciumcarbid.

Besonders lobend hervorgehoben sei noch die reichliche Ausstattung des Textes mit ausgezeichneten Bildern.

So reiht sich wie gesagt dieser zweite Band dem ersten würdig an. Sehr zu begrüßen ist die Beigabe eines lose gebundenen Registers zum ersten und zweiten Band. So soll denn jedem neu erscheinenden Bande ein Sachregister mit den Stichworten der voraufgehenden beigelegt werden, so daß man nicht erst auf den letzten Band warten muß, ehe man sich der Vorteile eines Registers bedienen kann. E. M.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von **E. Abderhalden.** Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 1, Lfg. 244. Berlin-Wien 1927. Urban & Schwarzenberg.

Das vorliegende Heft enthält den Beitrag „Aminieren und Amidieren" von Hans Sickel (Halle). Unter „Aminieren" ist in weiterem Sinn die Einführung basischer, stickstoffhaltiger Atomgruppen in das organische Molekül — ihre Verknüpfung mit Kohlenstoff — verstanden, während als „Amidieren" jene Operation bezeichnet wird, die zu Amiden von Carbonsäuren oder organischen Sulfosäuren führt. Alle wichtigen Arbeitsweisen sind an Hand von Beispielen in ihren Einzelheiten beschrieben, so daß sie auch in der Hand des Nichtfachmannes Erfolg versprechen.

Erich A. Müller (Berlin).

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von **E. Abderhalden.** Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 6, Lfg. 245. Berlin-Wien 1927. Urban & Schwarzenberg.

Das Heft bringt auf nahezu 300 Seiten eine eingehende Beschreibung der Methoden der Mikrophotographie aus der Feder von A. Köhler (Jena). Die Beschreibung ist so gehalten, daß auch der mit dem Mikroskopieren und Photographieren nicht Vertraute eine vollständige Anleitung zur Herstellung und Auswertung mikrophotographischer Bilder findet. Sie umfaßt sowohl die einfachsten Anordnungen als auch die modernsten Apparate, die eine Beobachtung des Objektes während der Belichtung ermöglichen. Ein besonderer Abschnitt behandelt die Mikrophotographie mit ultraviolettem Licht, durch die die optische Leistung des Mikroskopes über die Möglichkeiten der subjektiven Beobachtung hinaus gesteigert wird.

Erich A. Müller (Berlin).

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von **E. Abderhalden.** Abt. I, Chemische Methoden, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 2, Lfg. 254. Berlin-Wien 1928. Urban & Schwarzenberg.

In diesem mehr als 600 Seiten starken Heft beschreibt Franz Bachér (Rostock) die chemischen Reaktionen organischer Körper im ultravioletten Licht und im Licht der Sonne. Während der Einfluß der Wärme auf chemische Reaktionen allgemein bekannt ist und alltäglich im Laboratorium Verwendung findet, blieb der Einfluß des Lichtes lange Zeit unerforscht und praktisch vernachlässigt. Erst in den letzten 25 Jahren entwickelte sich die „Photochemie" zu einer selbständigen Wissenschaft, unterstützt von künstlichen Lichtquellen, die Licht aller Wellenlängen jederzeit quantitativ reproduzierbar liefern. Das Heft beschränkt sich im wesentlichen auf das Arbeiten mit kurzwelligen (ultravioletten) Strahlen. Es gibt in außerordentlich übersichtlicher und klarer Form eine Anleitung für die Auswahl und Handhabung der Lampen, der Versuchsanordnungen und Arbeitsmethoden und weist auf alle möglichen Fehlerquellen und Irrtümer hin. Im speziellen Teil finden sich die bisher beobachteten Umsetzungen im Licht beschrieben. Tabellarische Übersichten, die nach den bei Lichtreaktionen anfallenden Produkten gruppiert sind, ermöglichen die Beantwortung der Frage: „Kann ein bestimmter Körper durch die Einwirkung (oder Unterstützung) des Lichtes entstanden sein und aus welchem Ausgangsmaterial?" Die Tabellen enthalten neben den Reaktionskomponenten die Reaktionsart, Lichtquelle und weitere Reaktionsprodukte.

Erich A. Müller (Berlin).

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von **E. Abderhalden.** Abt. II, Physikalische Methoden, Teil 2, Heft 7, Lfg. 258. Berlin-Wien 1928. Urban & Schwarzenberg.

G. Kögel beschreibt im vorliegenden Heft die direkte ultraviolette Photographie sowie die Fluoreszenzphotographie. In einem besonderen Abschnitt finden die Methoden zur Prüfung der Lichtempfindlichkeit der Naturfarbstoffe eine ausführliche Darstellung. A. Laqueur (Berlin) behandelt die Methodik der diagnostischen und therapeutischen Anwendung der Elektrizität.

Erich A. Müller (Berlin).

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Von **E. Abderhalden.** Abt. III, Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 6, Lfg. 261. Berlin-Wien 1928. Urban & Schwarzenberg.

Dieser stattliche Handbuchabschnitt handelt von den Elektronen- und Ionenröhren und ist von F. Scheminzky (Wien) verfaßt. Die Technik der Elektronenröhren hat in einem knappen Jahrzehnt eine beispiellose Entwicklung erfahren. Die einzelnen Schaltungsarten der Elektronenröhre sind noch kaum erprobt, ja zum Teil noch im Werden. Minderwertige Fabrikate kommen neben gut durchkonstruierten auf den Markt, und ist es schon für den mit Elektronenröhren vertrauten Experimentator nicht leicht, hier ein Urteil zu fällen und stets das Richtige zu treffen, so wird der weniger Erfahrene dem

Digitized by Google

Autor dafür dankbar sein, daß er erstmalig dieses Gebiet zusammenfassend bearbeitet hat. Die Eigenschaften der Elektronenröhre versprechen ihrer Anwendung auf fast jedem Sondergebiet Erfolge, die allerdings häufig durch das ganze experimentelle Geschick des Experimentators erkauft werden müssen. Viele Schaltungen müssen für den speziellen Zweck erst erfunden werden. Der Autor hat gerade diesem besonderen Umstand in hohem Grade Rechnung getragen. Er bringt ein wohlabgewogenes Maß an theoretischen Betrachtungen sowie ein sorgfältig zusammengestelltes Literaturverzeichnis.

Erich A. Müller (Berlin).

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** und **F. Harms.** Band XXIII, 1. Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Von P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek. 741 S., mit 162 Abbildungen. Leipzig 1928. Akad. Verlagsges. m. b. H.

Der vorliegende Band des Handbuches der Experimentalphysik enthält in erschöpfender Darstellung und einer Ausführlichkeit, die wohl kaum in einem anderen der bisher erschienenen Handbücher erreicht ist, eine Zusammenstellung der Einzelkenntnisse auf dem Gebiete des „kalten Leuchtens". Die große Mehrheit aller über diese Erscheinungen vorliegenden Untersuchungen rührt von Lenard und seinen Schülern her; daher ist es sehr zu begrüßen, daß gerade er mit einigen seiner Mitarbeiter die Abfassung dieses Handbuchbandes übernommen hat. — Nach einem historischen Überblick über die Entwicklung der Kenntnisse von der Phosphoreszenz und Fluoreszenz (Kapitel I) folgt ein allgemeines Kapitel (II) über reine Erdalkaliphosphore. Es wird die Bereitung der Phosphore dargestellt; ferner die Methoden zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes. Dann folgen zunächst allgemeine Ergebnisse, weiter die Resultate von Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Phosphoreszenzerscheinungen, ferner die spektralen Erregungsverteilungen, die Dauererregung, die Momenterregung, die Ultravioletterregung. Im Anschluß hieran wird die Lenardsche Vorstellung über die Phosphoreszenzzentren entwickelt; zunächst schrittweise an Hand der Erfahrung, später wird sie von Kapitel zu Kapitel weiter ausgeführt. In Kapitel III werden die Methoden und Resultate der Untersuchungen des Abklingens der Phosphoreszenz mitgeteilt und die Gesetzmäßigkeiten der „Lichtsummen" erörtert. Kapitel IV enthält die lichtelektrischen Wirkungen an Phosphoren, die ein tieferes Eindringen in das Verständnis der Vorgänge ermöglichen. Ferner werden die elektrischen Methoden, die zum Studium der Phosphore herangezogen werden können, besprochen. Vor allem handelt es sich um die aktinodielektrischen Wirkungen, um die Leitfähigkeitserregung und um den Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf das Leuchten der Phosphore. In Kapitel V sind die eingehenden Untersuchungen über die Dauererregungsverteilungen der Phosphore behandelt; Kapitel VI enthält Einzelheiten über die Herstellung und die Eigenschaften aller bekannter phosphoreszierender Stoffe. In Kapitel VII sind allgemeine Ergebnisse an Schmalbanden- und Linien-Phosphoren enthalten, im Kapitel VIII die Untersuchungen über die Zerstörung der Leuchtfähigkeit durch Druck oder Licht. Absolute Messungen der Energieaufspeicherung in den Phosphoren sind in Kapitel IX wiedergegeben; und das letzte Kapitel (X) behandelt die Lichtabsorption sowie die Energie- und Ökonomie-Verhältnisse bei der Phosphoreszenz.

Überall sind die Untersuchungsmethoden bis in alle Einzelheiten wiedergegeben; auch auf Hilfsmessungen und die erforderlichen Apparate wird fast immer eingegangen. Daher enthält der Band eine Fülle von Untersuchungsmethoden aus den verschiedensten Gebieten der Physik. Näher darauf einzugehen, ist hier natürlich nicht möglich. Trotz der für viele Zwecke sehr wichtigen großen Ausführlichkeit ist die Darstellung des außerordentlich umfangreichen Stoffes derartig, daß eine Übersicht über die Versuche und deren Deutung verhältnismäßig einfach gewonnen werden kann.

H. Senftleben.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** und **F. Harms.** Bd. XXIII, 2. Phosphoreszenz und Fluoreszenz 2. Teil. Von P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek. 293 S., mit 52 Abbildungen.

Lichtelektrische Wirkung. Von P. Lenard und A. Becker. 503 S., mit 200 Abbildungen. Leipzig 1928. Akad. Verlagsges. m. b. H.

Das erste Drittel dieses Bandes enthält als Fortsetzung des bereits besprochenen Bandes XXIII, 1 weitere 5 Kapitel (XI—XV) über Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Im XI. Kapitel wird die Auslöschung der Phosphoreszenz durch Licht behandelt. Es wird die Unterscheidung zwischen Ausleuchtung und Tilgung eingeführt. Weiterhin wird eine Reihe von Gleichungen über den Ablauf der Leuchterscheinungen der Phosphore entwickelt, die die Grundlage für das weitere Eindringen in das Verständnis der Vorgänge bilden. Hieran schließen sich die Methoden zur Beobachtung der Ausleuchtung und Tilgung sowie die Ergebnisse über die Auslöschung der Phosphore durch Licht wie auch durch Kathoden- und Hochfrequenz-(Röntgen-)Strahlen. Kapitel XII enthält Untersuchungen über spezielle molekulare Eigenschaften der Phosphoreszenz- und Fluoreszenz-Zentren. In Kapitel XIII wird die Fluoreszenz behandelt. Nach einer allgemeinen Übersicht wird zunächst auf die Linienfluoreszenz der Gase und ihre Resonanzstrahlung eingegangen, sodann folgt die Besprechung der Bandenfluoreszenz an Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Nach einem kürzeren Kapitel (XIV) über Trennungsleuchten, d. h. das Leuchten beim Zerbrechen und Kristallisieren schließt der Abschnitt „Phosphoreszenz und Fluoreszenz" mit Kapitel XV. In diesem werden die Leuchterscheinungen bei chemischen Umsätzen behandelt, und zwar die Leuchtreaktionen in Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern. Anschließend folgt ein Abschnitt über das Leuchten von Lebewesen. Er enthält Untersuchungen über die chemischen und biologischen Vorgänge bei diesem Leuchten, über die spektrale Verteilung desselben und über seine Anwendungen zu wissenschaftlichen Zwecken.

Die weiteren im vorliegenden Bande enthaltenen Abschnitte (Lichtelektrische Wirkung) sind in Einzelteilen von P. Lenard (Kapitel I und V), zum größten Teil aber von A. Becker bearbeitet. Diese außerordentlich übersichtlich und klar geschriebenen Kapitel sind sowohl zur Orientierung über Einzelheiten wie auch zur Gewinnung eines Überblicks über das ganze Gebiet der Lichtelektrizität in gleicher Weise geeignet. — Nachdem im ersten Kapitel die grundlegenden Untersuchungen wiedergegeben sind, werden in Kapitel II die lichtelektrischen Erscheinungen an metallisch leitenden Oberflächen im Vacuum behandelt. Zunächst sind die Untersuchungen zusammengestellt, die über die Abhängigkeit der ausgestrahlten Elektronenmenge von den äußeren Umständen vorliegen; daran schließen sich die Methoden der Elektronengeschwindigkeitsmessungen und ihre Ergebnisse an. Am Ende des Kapitels ist ein Vergleich der lichtelektrischen und glühelektrischen Wirkung gegeben. Kapitel III enthält die Untersuchungen über lichtelektrische Wirkungen an Leitoberflächen in Gasräumen und die damit zusammenhängenden Fragen, wie z. B. die Ermüdungserscheinungen. Im Kapitel IV werden die lichtelektrischen Wirkungen auf nichtmetallische feste und flüssige Körper, im Kapitel V auf Gase behandelt. Im letzten (VI) Kapitel finden sich dann die praktischen Anwendungen der Lichtelektrizität, die in Wissenschaft (z. B. Photometrie)

Digitized by Google

und Technik (z. B. Bildübertragung) in letzter Zeit so wichtig geworden sind. — Besonders in diesem Kapitel, aber auch in den früheren ist eine Menge von Hinweisen für das Arbeiten auf dem Gebiete der Lichtelektrizität enthalten. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis sowohl zum Abschnitt „Phosphoreszenz und Fluoreszenz" wie auch zum Abschnitt „Lichtelektrische Wirkung" erleichtert die Benutzung der Bücher. Hingewiesen sei besonders auf die an vielen Stellen in beiden Bänden betonte und auch aus der zitierten Literatur ersichtliche historische Entwicklung der behandelten Probleme. Die dabei von den Verfassern vertretene Auffassung bietet viel Interessantes. H. Senftleben.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** und **F. Harms.** Band 13, 2. Teil. Physik der Glühelektroden von W. Schottky und H. Rothe. S. 1 bis 281 mit 55 Abb. — Herstellung der Glühelektroden von H. Simon. S. 285 bis 340 mit 36 Abb. — Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung von H. Rothe. S. 343 bis 473 88 Abb. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H, Leipzig 1928. Preis br. 44,— M., geb. 45,50 M.

Dieser neue Band des Wien-Harmsschen Handbuches enthält zunächst einen in mehrfacher Hinsicht besonders wichtigen grundlegenden ersten Teil, nämlich den Artikel von Schottky und Rothe. Vor die Besprechung des Versuchsmaterials ist eine sorgfältige und in weitem Maße allgemeines Interesse verdienende theoretische Auseinandersetzung der benützten thermodynamischen Beschreibung der Erscheinungen gestellt. Diese von vornherein in voller Klarheit geschaffene Grundlage kommt der kritischen Durchleuchtung der Versuchsergebnisse und ihrer Deutung in folgenden Kapiteln in der erwünschtesten Weise zugute. Allerdings ist die Form der Darstellung in beträchtlichem Maße neu und erfordert eine gewisse Einarbeitung des Lesers. Diese Mühe wird jedoch reichlich belohnt durch den vollen Genuß eines Artikels, der sich aus der Masse der heutzutage erscheinenden Handbuchliteratur als eine Leistung besonderen Ranges heraushebt: das „Referat" wird in den Händen der Verfasser zur produktiven Kritik. Die thermische Elektronenemission hat hier eine Darstellung gefunden, die ohne jede unnötige Breite auch in den Feinheiten bis auf den Grund geht. Das Interesse an dem Inhalt dieses Artikels ist ein vielseitiges: es umfaßt Probleme der Elektronentheorie der Metalle und besonders reizvolle Oberflächenprobleme. — In einem kürzeren zweiten Teile behandelt H. Simon die Technik der Herstellung von Glühelektroden. In diesem mit ausgezeichneten Abbildungen versehenen Abschnitte wird das physikalisch Interessante geschickt in den Vordergrund gerückt. — Der dritte Teil — Anwendung der technischen Elektronenröhren — kann bei dem gewählten Umfang naturgemäß nur eine knappe Auswahl aus diesem umfangreichen und fesselnden Teilgebiete der modernen Elektrotechnik sein. Auch hier wird der physikalische Inhalt der Schaltungen für Verstärker, Sender und Gleichrichter klar herausgearbeitet. Für die Beurteilung irgend einer bestimmten Schaltung sind hier leicht zugängliche Unterlagen geschaffen. Bekanntlich haben Anordnungen mit Elektronenröhren heute in der physikalischen und physikalisch-chemischen Meßtechnik eine sehr ausgebreitete Anwendung gefunden, und eine weitere Ausdehnung dieser Anwendungen ist zweifellos zu erwarten. Für alle Benützer dieser Methodik wird dieser Abschnitt sehr wichtig und von großer praktischer Bedeutung sein. L. Ebert.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Dr. K. Spangenberg, Kiel, erhielt einen Ruf auf den mineralogischen Lehrstuhl der Universität Würzburg an Stelle des Geh. Rat Prof. Dr. Beckenkamp.

Geh. Rat Prof. Dr. Wilhelm Ostwald in Großbothen beging am 19. Dezember sein 50jähriges Doktorjubiläum.

Ernannt wurde: Studienrat Dr. F. Jüttner, Privatdozent für technische Physik an der Universität Breslau, zum nichtbeamteten a.o. Professor.

Dr. M. Straumanis hat sich am Katheder für anorganische Chemie an der Universität Riga habilitiert und wird in diesem Jahre über die Chemie der komplexen Verbindungen vortragen.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. Erich Müller wurde zum Rektor der Sächsischen Technischen Hochschule in Dresden für das Studienjahr 1928/1929 gewählt.

Berichtigung der Angabe im vorigen Heft 1. Priv.-Doz. Dr. K. L. Wolf, Königsberg i. Pr., ist für das W.-S. 1928/29 mit der Vertretung des Faches der physikalischen Chemie in Vorlesungen und Übungen an der Universität Kiel beauftragt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 28. Februar einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2357. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., Visp (Wallis, Schweiz); durch Lonza-Basel, A.-G.

„ 2358. Moles, Prof. Dr. E., Laboratorios de Quimica

Digitized by Google

de la Facultad de Ciencias, S Bernardo 49, Madrid (8); war früher Mitglied.

Nr. 1102. Laboratorium für angewandte Chemie, München, Karlstr. 29 (war 1927 und 1928 ausgeschieden); durch Dietzel.

„ 2359. Ourisson, Jaques, Directeur technique des Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann (Frankreich); durch Brunner und Noetzli.

„ 2360. Peterson, Prof. Julius, Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt; durch Bachmann.

„ 2361. Lappe, Direktor, Dr.-Ing. E.h. Franz, Ludwigshafen a. Rh., Wöhlerstr. 8; durch Mittasch.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2407. Kramer, cand. chem. Richard, Ribnitz i. M., Langestr. 92.

„ 2408. Proskauer, cand. chem. Erich, Leipzig C 1, Riebeckstr. 7a, III, l.

„ 2409. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Roeßler, Werk Knappsack, Kreis Köln.

„ 2410. Geiler, Dr. Johannes, Halle a. S., Am Steintor 22.

„ 2411. Neumann, cand. chem. Anne-Lise, Halle a. S., Kronprinzenstr. 19, I.

„ 2412. Lucke, cand. chem. Theo, Weißenfels a. S., Friedrichstr. 4.

„ 2413. Baudouin, Max, Dessau, Askanische Str. 136.

„ 2414. Duckwitz, Dipl.-Ing. L., Freiberg i. Sa., Prüferstraße 2, II.

„ 2415. Lathe, F. E., National Research Council, Ottawa, Canada.

„ 2416. Kuhlmann, August, 137-58the Str., Niagara Falls, N.Y..

„ 2417. Benner, R. C., The Carborundum Co., Niagara Falls, N.Y.

„ 2418. de Geofroy, 8, Avenue des Tilleuls, Lausanne, Switzerland.

„ 2419. McGlynn, Sister Amata, St. Mary of the Woods College, St. Mary of the Woods, Indiana.

„ 2420. Tower, Prof. O. F., Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

„ 2421. Tanberg, Dr. A. P., Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware.

„ 2422. Michael, Dr. Wilh., Ludwigshafen a. Rh, Austr. 27.

„ 2423. Gmelin, Dr. Paul, Physiker, Mannheim, Trifelsstraße 6.

„ 2424. Lecher, Prof. Dr. Hans, Leverkusen bei Köln, Friedr.-Weskottstr. 9, Leiter der Kautschuk-Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen.

Adressenänderungen.

Nr. 2317. Köser, cand. chem., jetzt Göttingen, Lindenstraße 1, III; früher Weenderstr. 44, II.

„ 1742. Grimm, Prof. Dr. H. G., jetzt Heidelberg, Beethovenstr. 5; früher Würzburg.

Weltkraftkonferenz.

Die zweite Weltkraftkonferenz tagt vom 16.—25. Juni 1930 zu Berlin. Sie wird im Einvernehmen mit dem internationalen Hauptausschuß der Weltkraftkonferenz vom Deutschen Nationalen Komittee (Berlin NW 7, Ingenieurhaus) veranstaltet.

Das zusammen mit dem Londoner Zentralbüro der Weltkraftkonferenz aufgestellte Technische Programm für die Konferenz von 1930 liegt vor und kann von der obenbezeichneten Stelle (Briefanschrift „Weltkraft", Berlin NW 7, Ingenieurhaus; Telegrammadresse „Weltkraft" Berlin) bezogen werden.

Die Veranstaltung ist die erste große internationale technisch-wissenschaftliche Tagung von Weltbedeutung, die nach dem Kriege in Deutschland stattfindet. Wir bitten daher unsere Mitglieder, im Interesse der Sache schon heute dieser Tagung ihre Beachtung zu schenken, auf sie bei passenden Gelegenheiten hinzuweisen und das Unternehmen als solches, nach bester Möglichkeit zu fördern.

Wegen Einzelheiten steht die Geschäftsstelle der zweiten Weltkraftkonferenz gern zur Verfügung. Die Angabe der Anschriften von unseren Mitgliedern, Bekannten, Interessenten im In- und Auslande ist sehr erwünscht.

„Otto-Kalender".

Der Deutsche Verband technisch-wissenschaftlicher Vereine e. V., dem auch die Deutsche Bunsen-Gesellschaft angehört, hat auf Vorschlag seines Ausschusses für technisches Schrifttum das Erscheinen der 3. Auflage des Technischen Literatur-Kalenders befürwortet.

Das Buch erscheint im Februar 1929 im Verlage R. Oldenburg, München, zum Preise von 24.— M.

Mitglieder der dem Deutschen Verbande angeschlossenen Vereine erhalten das gebundene Buch bei Bestellung durch die Geschäftsstelle ihres Vereins, der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, zum Vorzugspreise von 20,— M.

Der Betrag wird durch Postnachnahme erhoben. Der Vorzugspreis gilt nur bis zum 31. Mai 1929.

Der Kalender bringt, wie in seiner ersten und zweiten Auflage von 1918 und 1920, biographische und bibliographische Mitteilungen über etwa 7000 lebende technische Schriftsteller des deutschen Sprachgebietes auf Grund ihrer eigenen Angaben. Er ist für jeden, der mit technischer Literatur zu tun hat, ein unentbehrliches Rüstzeug.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory. Vol. LV, Nr. 4. (Oktober 1928.)

2. Bulletin of the Institute of physical and chemical Research. Vol. VII. Nr. 12.]

Hieraus ist zu erwähnen:

The Hardening of Portland Cement and the Formation of Free Line. By Sigeru Yamane.

3. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Vol. 9, Nr. 164, 165, 166 und 167.

Hieraus sind zu erwähnen:

a) Die quantentheoretische Deutung der Grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung von L. A. Sommer. (Wiederabdruck aus Ztschr. f. Physik 51, 723 ff.)

b) On the oxydation of ferrous hydroxide in sodium hydroxide solution by means of air. By S. Miyamoto.

Im Zoologischen Institut der Universität **Jena** (Schillergäßchen) findet vom 11. bis 16. März 1929 der

VIII. Ferienkurs
in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie

statt, veranstaltet von Prof. Dr. P. Hirsch, Oberursel i. T. und Dr. F. Löwe, Jena.

Anmeldungen wollen bis spätestens 9. März an Herrn A. Kramer, Jena, Schützenstraße 72, gerichtet werden, der auf Wunsch Privatwohnungen (meist Studentenzimmer) nachweist oder über Hotels und Gasthöfe Auskunft erteilt. Die Teilnehmerzahl ist auf 50 begrenzt.

Die Teilnehmergebühr beträgt für Angehörige deutscher und österreichischer Hochschulen 25,— M., für alle anderen Teilnehmer 50,— M.

Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

APR 6 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg

von

Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 3 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | März 1929 (S. 105—160)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
Anzeigen nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Heine Zentrifugen

Gebr. Heine Viersen Rhld.
Größte Zentrifugenfabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des dritten Heftes

34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Ankündigung 105
Die Kinetik der Hydrierung von Äthylen an einem Kupfer-Katalysator von gemessener Oberfläche. Von F. Hurn Constable 105
Beiträge zur Chemie des Schwefels. I. Zur Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor. Von Max Trautz 110
Zur Topochemie der Kontakt-Katalyse. Von G.-M. Schwab und E. Pietsch 135
Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Von W. Feitknecht 142
Zeitschriftenschau 152
Bücherschau 155
Nachrichtenteil 158
Versammlungen und Versammlungsberichte 158
Hochschul- und Personalnachrichten 158
Vereinsnachrichten 159

Sachen

Äthylen, Kinetik seiner Hydrierung, Constable ... 105
Bücherschau 155
Chlor-Schwefel, Zur Kenntnis des Systems, Trautz 110
Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Ankündigung zur 34. Hauptversammlung 105
Hochschul- und Personalnachrichten 158
Hydrierung von Äthylen, Kinetik, Constable 105
Katalysator, Kupfer-, Hydrierung von Äthylen an einem, Constable 105
Katalyse, Kontakt-, zur Topochemie der, Schwab und Pietsch 135
Kontakt-Katalyse, Zur Topochemie der, Schwab und Pietsch 135
Kupfer, Oxydation desselben bei hoher Temperatur, Feitknecht 142
Nachrichtenteil 158
Schwefel, Beiträge zur Chemie, Trautz 110
Schwefel-Chlor, Zur Kenntnis des Systems, Trautz 110
Vereinsnachrichten 159
Versammlungen und Versammlungsberichte 158
Zeitschriftenschau 152

Personen

Constable, F. Hurn, Kinetik der Hydrierung von Äthylen an einem Kupfer-Katalysator von gemessener Oberfläche 105
Feitknecht, W., Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur 142
Pietsch, E., s. G.-M. Schwab
Schwab, G.-M., und E. Pietsch, Topochemie der Kontakt-Katalyse 135
Trautz, Max, Beiträge zur Chemie des Schwefels. I. Zur Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor ... 110

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291). mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** März 1929. Nr. 3 (S. 105—160).

Hauptversammlung.

Die diesjährige 34. Hauptversammlung findet vom 9. bis 12. Mai 1929 in **Berlin** statt.

Als Hauptthema wurde gewählt:

„Heterogene Katalyse".

Vorbereitet von Herrn M. Polanyi, Berlin.

Anmeldungen zu Vorträgen werden rechtzeitig an die Geschäftsstelle erbeten. Die Vortragenden sind gehalten, spätestens 6 Wochen vor der Versammlung ein kurzes Referat ihres Vortrages einzureichen.

Zum Vortrag werden nur diejenigen Mitglieder zugelassen, die diese Bedingung erfüllt haben. Es ist wiederum beabsichtigt, diese Referate im Druck sämtlichen Teilnehmern an der Hauptversammlung vorher zuzustellen, damit diese über den Inhalt der einzelnen Vorträge unterrichtet sind.

Es ist erwünscht, daß auch nicht besonders aufgeforderte Herren zu dem Hauptverhandlungsthema in den anschließenden Vorträgen sprechen.

Wünsche wegen Projektion (auch kinomatographischer), Mittel für Vorführungen und dgl. sind an den Ortsausschuß Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, zu richten.

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Vorträge zum Hauptthema:

1. F. Haber, Einleitung.
2. M. Bodenstein, Wirkungen der Wand bei Gasreaktionen.
3. H. R. Kruyt, Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse.
4. M. Volmer, Keimbildung und Keimwirkung als Katalysenvorgang.
5. H. S. Taylor, Über aktive Stellen an Katalysatoren.
6. O. Warburg, Messungen spezifischer und nichtspezifischer Verdrängung an katalytisch wirksamer Kohle.
7. M. Polanyi, Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen.

DIE KINETIK DER HYDRIERUNG VON ÄTHYLEN AN EINEM KUPFER-KATALYSATOR VON GEMESSENER OBERFLÄCHE.

Von *F. Hurn Constable*,
M. A., D. Sc., Ph. D., F. J. C. Fellow of St. Johns' College Cambridge.

Die Hydrierung des Äthylens wurde bis jetzt an Kupfer- und Nickelsubstanzen untersucht, deren Oberfläche gänzlich unbekannt war. Die Adsorption und die Messungen der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind etwas schwierig theoretisch zu deuten, da es nicht ausgeschlossen ist, daß die Gase bei 0° C multimolekulare Schichten bilden. Die Reaktion wurde speziell unter diesem Gesichtspunkte an einem Katalysator untersucht, dessen Oberfläche am Ende des Versuches gemessen wurde.

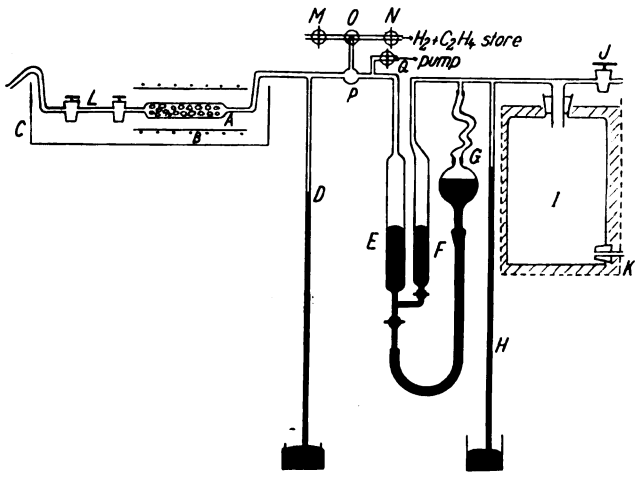
Digitized by Google

Gegen die zahlreichen Beiträge, die Pease[1]) zur Theorie der heterogenen Katalyse lieferte, sind keine Bedenken ausgesprochen worden, denn tatsächlich ist der größere Teil seiner Folgerungen und Experimente bestätigt worden. Seine Untersuchungen bezweckten, eine genauere Kenntnis über den Zustand der Oberfläche, wie auch der Kinetik der Reaktion zu erhalten. Es ist bereits eine neue Interferenzmethode ausfindig gemacht worden, die Oberfläche von Filmkatalysatoren[2]) zu messen, die hier auf kompakte Katalysatoren ausgedehnt wird. Eine Entwicklung der Kinetik der Reaktion in Adsorptionsfilmen[3]) zu geben, war Gegenstand eingehendster Untersuchung.

Änderung der Versuchsanordnung.

Die von Pease gewählte Versuchsmethode ist

Apparat.



A Ein Glasrohr, das den reduzierten Kupferkatalysator enthält.
B Elektrischer Ofen.
L Trog mit schmelzendem Eis für Versuche bei 0° C.
D Manometer am Katalysatorgefäß.
P Dreiweghahn, der die Verbindung mit den Wasserstoff- und Äthylenbehältern mit Hilfe des 2. Dreiweghahn o und den einfachen Hähnen *M* und *N* ermöglicht, wie auch mit den Apparaten *E* und *F*, die zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Druck dienen.
Q Verbindung mit der Saugpumpe, um den Apparat zu evakuieren.
E Behälter für das Wasserstoff-Äthylengemisch, das in das Reaktionsgefäß unter konstantem Druck eingeführt werden soll. Druckmessung durch Manometer *H* und Stabilisierung durch das in einem Thermostaten befindliche große Gefäß *I*.
F Nivelliergefäß, um das Gas in *E* genau messen zu können.
G Hg-Vorrat.
I Verbindungshahn zur Außenluft, zum Zwecke der Druckregulation in *I*.
K Verbindung mit der Wasserpumpe, um den Druck im Behälter zu senken.

Fig. 1.

[1]) T. Amer. Chem. Soc. **45**, 1196, 2235, 2297 (1923) usw.
[2]) Proc. Roy. Soc. A., **119**, 198 u. 202 (1928).
[3]) Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 307 (1928).

wenig geeignet, die Kinetik der Reaktion kennenzulernen, da sich sowohl der Gesamtdruck, wie auch die Teildrucke der einzelnen Gase während des Versuches änderten.

Die Bedingungen dieser Versuche waren ferner dadurch festgelegt, daß das Gas in kontinuierlichem Strome bei konstantem Druck dem Reaktionsgefäß während der chemischen Umsetzung zugeführt wurde. Das Volumen, des so eingeführten Gases galt als Maß für die stattgefundene Reaktion.

Die Änderung des Gesamtgasdruckes und der Vergleich des vom Katalysator bei 0° C adsorbierten verhältnismäßig großen Wasserstoffvolumens mit dem Gesamtgasvolumen machen die theoretische Bedeutung der von Pease erhaltenen Kurvenbilder aus, die schwer zu deuten sind, aus welchem Grunde die Kinetik im Film noch unbekannt ist. Um den der Adsorption zuzuschreibenden Fehler einzuschränken und um den gleichen Katalysator sowohl bei 0° wie auch bei 200° C verwenden zu können, wurden Änderungen in der Anordnung der Apparatur vorgenommen. Das Volumen des freien Raumes im Katalysatorgefäß betrug 119 cm^3 und die Katalysatormenge wurde auf etwa 40 g herabgesetzt.

Vorbereitung der verwendeten Materialien.

Zur Darstellung des Kupfers wurde von körnigem Kupferoxyd ausgegangen. Das Katalysatorgefäß wurde auf 200° C erhitzt und durch Wasserstoff reduziert, der durch Einleiten in $KMnO_4$-Lösung und Führen über erhitztes Kupfer gereinigt wurde. Der Katalysator wurde bei 200° C mit Wasserstoff so lange reduziert, bis sich kein Wasser mehr bildete. Dieses Verfahren wurde viermal wiederholt, um die Substanz genügend zu aktivieren und um die am Ende stattfindende Messung der Oberfläche mit Hilfe von Interferenzfarben zu erleichtern.

Das Äthylen wurde aus reinem Äthylalkohol und sirupöser Phosphorsäure gewonnen. Das Gas wurde durch ein eisgekühltes Rohr geleitet und in einem mit flüssiger Luft gekühlten Glasgefäß gesammelt. Das Äthylen wurde schließlich in einen Aspirator destilliert, der luftfreies Wasser enthielt. Um die Luft vollkommen vom Apparat und den Substanzen fernzuhalten, wurde diese durch reinen Wasserstoff ersetzt.

Der Apparat.

Ein Bild des Apparates gibt die Fig. 1. Die Methode, die bei den Adsorptionsmessungen befolgt wurde, war die von Pease, zur Untersuchung der Kinetik der Reaktion diente dann der neu hinzugekommene zum Arbeiten bei konstantem Druck geeignete Apparat. Am Ende des Versuches wurde der Inhalt der Katalysatoroberfläche mit Hilfe der Interferenzmethode bestimmt, indem das Sauerstoffvolumen für verschiedene Farben, die auf

Digitized by Google

dem Metall hervorgerufen werden, gemessen wurde. Durch vier vorausgehende Oxydationen und Reduktionen wurde Sorge dafür getragen, die Metallmasse gleichmäßig zu aktivieren, so daß die Schnelligkeit der Oxydation an der gesamten Oberfläche nicht sehr verschieden ist und nicht Schichten von verschiedener Farbe und Dicke in einer bestimmten Zeit erzeugt werden.

Aufklärung des Sättigungszustandes der Oberfläche.

Ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Äthylen wird bei den Temperaturen 0°, 100° und 200° C und bei den konstanten Drucken von 76, 50, 38 und 19 cm Hg zur Reaktion gebracht. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion wurde jedesmal als Bruchteil der Anfangsgeschwindigkeit beim höchsten Drucke gemessen. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven sind in Fig. 2 enthalten.

Die Resultate zeigen deutlich, daß die Sättigung bei 0° C nahezu erreicht wird, daß sie bei 100° C zurückgeht und daß bei 200° C endlich die Oberfläche sehr ungesättigt ist.

Einfluß der Änderung der Gaszusammensetzung.

Der Gesamtdruck wurde konstant auf 76 cm Hg gehalten und die Zusammensetzung des reagierenden Gases geändert. Der Gehalt an Äthylen im Gasgemisch wurde von 75% bis auf 10% gesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeiten als Bruchteile der gemessenen maximalen Geschwindigkeit ausgedrückt. Die Versuche wurden bei denselben Temperaturen ausgeführt wie vordem und die Reaktionsgeschwindigkeit, für jede Temperatur ausgedrückt als Bruchteil des Maximums bei dieser Temperatur, in Beziehung gebracht zur Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsgemisches. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 enthalten.

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 0° C bei einer Gaszusammensetzung von nahezu 18° Äthylen und 82% Wasserstoff, bei 100° C von 42% Äthylen und 58% Wasserstoff und bei 200° C bei einer praktisch äquimolekularen Mischung vorhanden. Da die Oberfläche mit zunehmender Temperatur weniger gesättigt ist, nähert sich die Zusammensetzung der Mischung, die sich mit der maximalen Geschwindigkeit umsetzt, stöchiometrischen Verhältnissen. Die Zusammensetzung des Gases, das bei der niedrigsten Temperatur zur Umsetzung gelangt, mag dazu dienen, die relative mittlere Beständigkeit von Wasserstoff- und Äthylenmolekülen an den Zentren der Aktivität zu berechnen.

Die mittlere Beständigkeit von Äthylen bezogen auf Wasserstoff.

Wenn die Zentren der Aktivität wirklich als gesättigt angesehen werden können, so ist der Zustand der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit durch die folgende Gleichung[1]) gegeben.

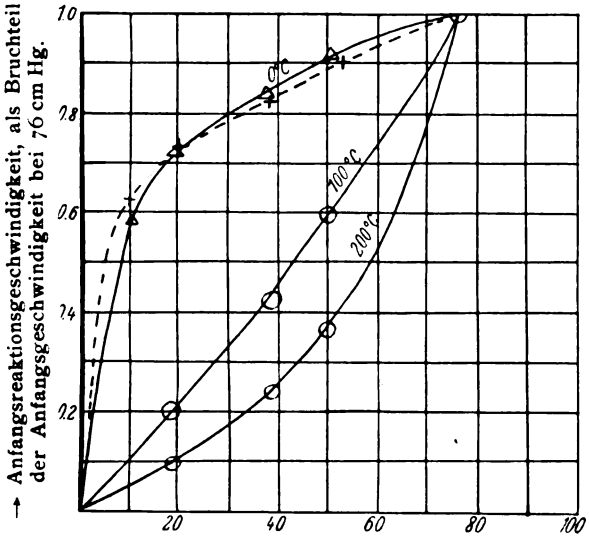
[1]) Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 62 (1928).

$$p_A = \frac{1}{1+\lambda} \quad \text{und} \quad \frac{T_A}{T_B} = \lambda \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{1}{p_A} - 1\right) \sqrt{\frac{M_A}{M_B}},$$

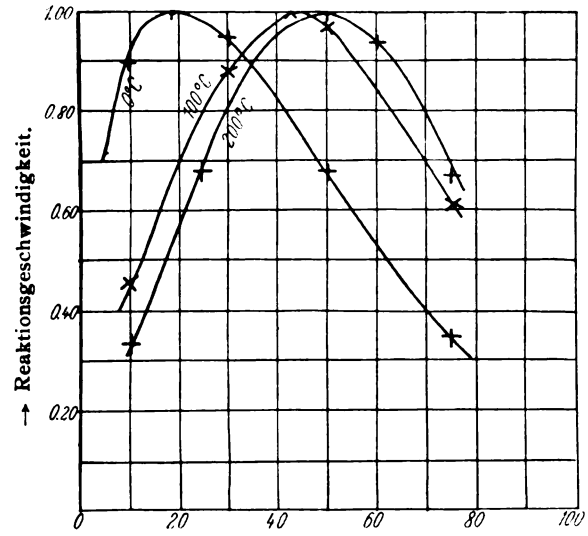
Einfluß der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit bei konstantem Druck.



→ Konstanter Druck während des Versuchs (cm Hg.).

Fig. 2

Der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des mit der maximalen Geschwindigkeit reagierenden Gemisches.



→ Gehalt des Reaktionsgemisches an Äthylen.

Fig. 3.

worin T_A und T_B die mittleren Beständigkeiten der Moleküle A und B sind, die die Molekulargewichte M_A und M_B besitzen, und p_A der Partialdruck von A ist, das die maximale Reaktionsgeschwindigkeit liefert.

Digitized by Google

Da in diesem Falle $p = 0{,}18$ ist, so folgt:

$$\frac{T_A}{T_B} = 4{,}55\sqrt{\frac{28}{2}} \quad \text{oder} \quad \frac{T_A}{T_B} = 17{,}02.$$

Das Äthylenmolekul verweilt demnach bei 0° C 17mal länger an der Oberfläche als das Wasserstoffmolekül.

Die Kinetik der Reaktion.

Zunächst wurde die von Pease benutzte Methode angewendet. Die Gleichungen der in einer früheren Abhandlung angegebenen Form wurden als mittelmäßig genau bei 0° C befunden.

In der Reaktion

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

seien die Anfangskonzentrationen a, b und o und die Konzentrationen zur Zeit t $(a - x)$, $(b - x)$ und x. Die zu prüfenden Gleichungen sind von folgender Form[1])

$$a \neq b \quad Kt = Ax + B\log_e \frac{a}{a-x} + C\log_e \frac{b}{b-x}$$

$$a = b \quad Kt = A_1 x + B_1 \log_e \frac{a}{a-x} C_1 \left\{\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right\}.$$

Fall I. $a = 50$, $b = 25$ cm.

Gleichung:

$$t = 1{,}255\,x + 53{,}9\log_e \frac{a}{a-x} + 0{,}888\log_e \frac{b}{b-x}$$

x (cm)	beobachtet t (Min.)	berechnet
5	12,0	12,2
10	25,5	26,6
15	39,2	39,3
20	55,5	54,2
22,5	65,0	62,5

Fall II. $a = 37{,}5$ und $b = 37{,}5$.

Gleichung:

$$t = 1{,}255x + 53{,}3\log_e \frac{a}{(a-x)} + 84{,}3\left(\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right)$$

x (cm)	t (Min.) beobachtet	berechnet
7,5	22,0	22,0
15,1	47,7	49,5
22,5	80,6	81,2
30,0	112,8	116,5
33,8	185,7	180,0

Fall III. $a = 25$ cm, $b = 50$ cm.

Gleichung:

$$t = 1{,}255\,x + 32{,}0\log_e \frac{a}{(a-x)} + 170{,}6\log_e \frac{b}{(b-a)}$$

x (cm)	t (Min.) beobachtet	berechnet
5	27,0	31,3
10	63,0	67,1
15	108,0	108,7
20	165,0	163,6
22,5	231,0	247,7

Es muß bemerkt werden, daß die Beziehung zwischen Zeit und Konzentration sehr gut durch das Experiment bestätigt wird, daß aber, wenn man für die drei vorhandenen Molekülarten übereinstimmende Reihen von Beständigkeiten zu berechnen versucht, man auf Unregelmäßigkeiten stößt. Dies kann der Änderung der Beständigkeit infolge Vorhandenseins anderer Moleküle zugeschrieben werden, möglicherweise ist es auch allein veranlaßt durch das Ungesättigtsein der Oberfläche. Auf jeden Fall scheint es ratsam, die Beobachtungen bei konstantem Druck vorzunehmen, um solch eine Fehlerquelle an Umfang abzuschwächen.

Vorläufige Ergebnisse bei konstantem Gesamtdruck.

Druck = 80 cm Hg.

Katalysatoroberfläche $= 9{,}6 \times 10^3$ cm².

Diese Ergebnisse stimmen noch genauer überein, wie aus den unten angeführten Werten ersichtlich ist.

Zusammensetzung x	Zeit (Min.) beobachtet 1	2	3	4	berechnet
0,20	41,3	43,1	42,7	44,0	43,1
0,40	92,9	94,0	96,1	95,4	95,7
0,60	162,8	166,7	170,1	170,9	168,6
0,80	278,0	284,7	284,5	288,0	282,2

Für die Berechnung wurde die folgende Gleichung angewendet:

$$t = 3{,}508\,x + 89{,}6\log_e \frac{a}{(a-x)} + 22{,}62 \cdot \frac{x/a}{1 - x/a}$$

Die Größe

$$2\sqrt{A'C'} = 2\sqrt{3{,}508 \times 22{,}62 \times 25} = 89{,}1,$$

die nicht sehr verschieden ist von der Größe der zweiten Beziehung 89,6, zeigt, daß sich die Ergebnisse in diesem Falle stark den idealen, theoretischen Werten nähern.

Messung der Oberfläche und der Adsorptionsfähigkeit der Katalysatorsubstanz.

Zunächst wurden die von der Katalysatorsubstanz adsorbierten Volumina Wasserstoff, Äthylen und Äthan gemessen. Hierauf senkte man nach 2-stündiger Evakuation bei 300° C die Temperatur auf 200° C und führte Sauerstoff ein. Das aufgenommene Sauerstoffvolumen, reduziert auf 0° C und 76 cm Hg, und die Dicke des Oxydfilms sind in Fig. 4 in Beziehung zueinander gebracht. Die

[1]) Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 313 (1928).

Digitized by Google

durch diese Methode ermittelte Katalysatoroberfläche beträgt $9{,}6 \times 10^3$ cm².

Die Adsorptionsmessungen sind in Fig. 5 enthalten. Hierin zeigt die punktierte Senkrechte den Betrag des von der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffs an, welch letztere mit Hilfe der Interferenzmethode nach erfolgter Sättigung bestimmt wurde. Dieser Flächeninhalt ist wahrscheinlich geringer als die wahre Oberfläche[1]), da Ungleichheiten in der Oberfläche von weniger als 10^{-5} cm unberücksichtigt bleiben. Aber diese Messung gibt eine Grundlage für den Vergleich mit den Mengen der verschiedenen adsorbierten Gase. Diese Mengen werden als Anzahl adsorbierter Moleküle ausgedrückt.

Es wurde noch eine Anzahl anderer Messungen vorgenommen, die jedoch nicht so vollkommen waren, als die oben angeführten. Diese Messungen werden im Schlußteil beschrieben.

Schluß.

Das Verhältnis der von einem aktivierten Katalysator adsorbierten Wasserstoff- und Äthylenmenge ist von Reduktion zu Reduktion bei derselben Katalysatorsubstanz verschieden, aber die Änderung der adsorbierten Äthylenmenge scheint bedeutend größer zu sein als die der adsorbierten Wasserstoffmenge. Auch die Aktivität der Katalysatorsubstanz ändert sich von Reduktion zu Reduktion und in gleicher Weise, die durch die Interferenzmethode bestimmte Oberfläche, aber es ändert sich die Zusammensetzung des Gemisches, das bei einer gegebenen Temperatur mit der maximalen Geschwindigkeit reagiert nicht in dem Maße wie dies die Aktivität des Katalysators tut.

Ein infolge starker Erhitzung gesinterter Katalysator zeigt denselben Wert für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, das die größte Anfangsgeschwindigkeit besitzt; jedoch Kohlenoxyd, das als Katalysatorgift wirkt, schien die Zusammensetzung des Gemisches, das mit der maximalen Geschwindigkeit reagiert, zu ändern. Diese Versuche wurden jedoch dadurch sehr kompliziert, daß das Kohlenoxyd vorerst eingeführt werden mußte. Die Druckzeit-Kurve wurde jetzt nahezu linear.

Die Zusammensetzung des Gemisches, das mit der maximalen Geschwindigkeit reagiert, ändert sich merklich mit ansteigender Temperatur, indem sie sich stöchiometrischen Verhältnissen nähert. Die Lage des Maximums bei irgendeiner Temperatur ist notwendigerweise etwas ungewiß, wie es bei der Meßmethode auch der Fall sein muß, da die Zusammensetzung des Gases die sich langsam ändernde Variable beim Maximum ist.

Der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion kann mit dem Einfluß auf die Mengen der zwei adsorbierten Gase verglichen werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Geschwindigkeit der Katalyse sehr viel weniger stark beeinflußt wird als die Gesamtadsorption, derart, daß die Zentren der Aktivität bei 0° C wohl nahezu, doch nicht immer mit den Reaktionsteilnehmern bedeckt sind.

[1]) Nature, **122**, 399 (1928).

Der absorbierte Sauerstoff und die Dicke des Oxydfilms.

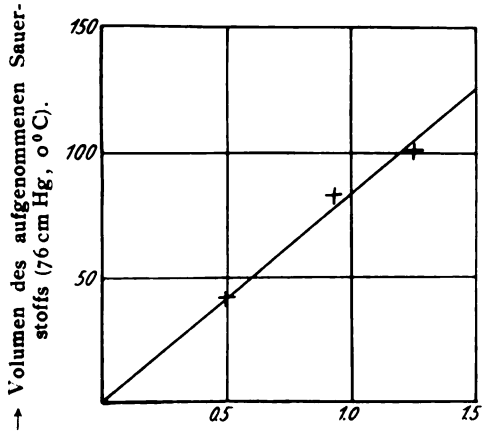


Fig. 4.

Die Anzahl Moleküle der verschiedenen von dem Katalysator bei 0° C adsorbierten Gase, verglichen mit der von der Oberfläche adsorbierten Anzahl von Wasserstoffmolekülen. Die Oberfläche wurde nach der Interferenzmethode ermittelt.

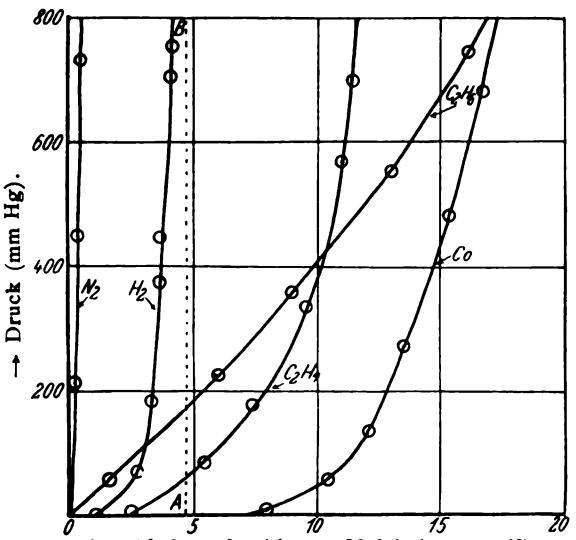


Fig. 5.

Der Gesamtinhalt der Oberfläche, wie er mit Hilfe der Interferenzmethode bestimmt wurde, ist derart, daß die bei 0° C adsorbierte Wasserstoffmenge nahezu eine unimolekulare Schicht auf der Oberfläche zu bilden vermag, während die Äthylenmenge beträchtlich darüber hinausgeht. Da jedoch bei der Interferenzmethode Ungleichheiten von weniger als 10^{-5} cm unberücksichtigt bleiben, so kann man schließen, daß der Katalysator nicht vollständig von dem adsorbierten Wasserstoffilm bedeckt wird, obgleich die Druck-Mengen-Kurve Sättigung zeigt. So haben wir einen sicheren Beweis dafür, daß bei 0° C Teile der Oberfläche

Digitized by Google

vollkommen frei von adsorbiertem Wasserstoff sind. Das Äthylen bedeckt einen viel größeren Teil der verfügbaren Oberfläche.

Die ausgeführten Untersuchungen liefern eine befriedigende Aufklärung der Kinetik der Umsetzung bei 0^0 C, besonders dann, wenn der Gesamtdruck konstant gehalten wird, wobei sich die Oberfläche wie vollständig gesättigt verhält.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. T. M. Lowry FRS für das Leihen des Apparates und dem Government Grant Committee of the Royal Society, von wo ein großer Teil der bei dieser Untersuchung gebrauchten Chemikalien und Apparate bezogen wurden, meinen besten Dank aussprechen.

(Eingegangen den 10. Januar 1929.)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SCHWEFELS.

I. ZUR KENNTNIS DES SYSTEMS SCHWEFEL–CHLOR.

(5. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Von *Max Trautz.*

1. Der bisherige Stand der Kenntnis.

Sicher bekannt sind bisher Chlorschwefel S_2Cl_2, Schwefeldichlorid SCl_2 und -tetrachlorid SCl_4. Vergeblich gesucht wurde SCl_6, vermutet Polythionchloride.

a) Chlorschwefel ist am beständigsten, schmilzt konstant, siedet leidlich konstant, entspricht im Dampfzustand, nach der Siedemethode auch in flüssigem Cl_2, $COCl_2$, C_2H_5Cl, SO_2, nach der Gefriermethode auch in Br_2, C_6H_6, p-$C_6H_4(CH_3)_2$ gut S_2Cl_2.

Die Konstitution kann S : S : Cl_2 oder Cl·S·S·Cl sein. Der scharfe Schmelzpunkt, das Fehlen von Umwandlungspunkten bei tiefer, Art und Grad der Reaktion bei höherer Temperatur lassen die symmetrische Form bei tiefer, die unsymmetrische ungesättigte bei höherer Temperatur begünstigt erscheinen; vielleicht aber liegt nur eine Form vor. Für die symmetrische spricht das Verhalten gegen Merkaptane (Bror Holmberg, Lieb. Ann. **359**, 81 (1908)).

S_2Cl_2 setzt sich mit H_2O rasch zu SO_2, S und HCl um, doch (Neumann und Fuchs, Ztschr. angew. allg. Chem. 1925, 13. Heft) selbst bei größtem Überschuß von H_2O höchstens zu 94 vH, in HCl noch weniger.

Das ist kaum durch ein Gleichgewicht, vielleicht aber durch Einschluß von S_2Cl_2 im Schwefel zu deuten. Er verteilt sich nach Neumann und Fuchs so:

Abgeschieden:	29,8	vH
Kolloidal	35,14	„
In $H_2S_3O_6$	4,84	„
$H_2S_4O_6$	9.09	„
$H_2S_5O_6$	18,26	„
H_2SO_4	1,00	„
H_2SO_3	0,31	„
H_2S	0,57	„

Aus Gefrierpunktserniedrigung mit Kampfer leitet sich die molare Schmelzwärme mit 1,2 Cal, aus der Siedemethode mit Anthrazen 6,4 Cal molare Verdampfungswärme ab, während Ogier hier 6,7 angibt.

Für die Bildungswärmen wird angegeben:

$2[S_{rh}] + \{Cl_2\} = S_2Cl_2 + 17{,}6$ Cal (Ogier, C.R. **92**, 922 (1881)). Unrichtig (s. w. u.).

„ „ 14,25 „ (Thomsen, Ber. **15**, 3023 (1882)).

„ „ 14,93 „ (J.Cl.Tomlinson, Ch.News. **95**, 145 (1907)).

„ $\{S_2Cl_2\} + 11$ (Ogier, l. c.).

Die Unvollkommenheit der Übereinstimmung hängt damit zusammen, daß S_2Cl_2 (Aten, Z. f. physikal. Chem. **54**, 57 (1906)), wenn es „analytisch rein" ist, beim Sieden einen chlorreicheren Vorlauf gibt, also etwas disproportioniert wird, wahrscheinlich in Polythionchloride und SCl_2, das tiefer siedet und auch zersetzlich ist, also entweder noch höhere Chloride oder freies Cl_2 enthalten wird. S_2Cl_2 ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und für SCl_2, auch für Cl_2 (s. w. u.).

Den merklichen Siedezerfall des S_2Cl_2 durch das Gleichgewicht:

$$\{S_8\} + 4\{Cl_2\} = 4\{S_2Cl_2\} + 35 \text{ cal (aus obig. Zahlen)}$$

zu erklären, ist nicht möglich. Denn die Zerfallskonstanten wären für T = 300, 400, 500 von der Größenordnung 10^{-16}, 10^{-10}, 10^{-8} at. Die Thermodynamik von S_2Cl_2 ist wenig bekannt.

b) Schwefeltetrachlorid SCl_4 unbekannter Molgröße wird als weißes Pulver aus der braunen auf -75^0 gekühlten Mischung von S mit 4 bis 6 Cl abzentrifugiert, beginnt bei -30^0 zu schmelzen zu hellbrauner Flüssigkeit. Erst bei -18^0 ist alles flüssig (Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **65**, 289 (1909)). Gebrochenes Schmelzen änderte nie den Befund SCl_4 für die feste Phase.

Vermutlich erklärt sich der Schmelzbefund durch langsame Dimerisation des braunen SCl_4 unter Betätigung der Hexavalenz des S zu $Cl_4 \vdots S : S \vdots Cl_4$.

Im geschlossenen Rohr bleibt auch bei Zimmertemperatur die braune Farbe, also wohl auch gelöstes SCl_4 dauernd bestehen.

c) Schwefeldichlorid, SCl_2 bzw. S_2Cl_4 entsteht als rote Flüssigkeit langsam, durch SCl_4 katalysierbar, aus S_2Cl_2 und Cl_2, wobei nach einiger Zeit starke Autokatalyse und infolge davon Selbsterwärmung um einige Grade stattfinden kann (Aten, Beckmann l. c.). Schlecht reproduzierbar. Im einen Fall geht die Reaktion stundenlang nicht, im anderen Fall sofort. Man schob bisher diese Aktivitätsunterschiede auf negative bzw. positive Katalysatoren. Über die Existenz des Dichlorids vgl. Carius (Lieb. Ann. **106**, 291 (1858)), Michaelis, (Lieb. Ann. **170**, 3 (1873)), Ruff (Ber. **34**, 1749 (1901); **36**, 410 (1903)); Beckmann (l. c. und B.

Digitized by Google

und Geib, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **51**, 96 (1906)). Aten (l. c.). Manche Umsetzungen ließen sich durch Annahme bloßen Gemischs von S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2 deuten, so auch, daß Ruff aus $SCl_2 + FeCl_3$ nur $FeCl_3 \cdot SCl_4$, aber keine Dichloridverbindung erhielt. Guthrie (Journ. Chem. Soc. **12**, 109 (1912)) erhielt jedoch aus C_2H_4 bzw. Amylen und SCl_2 die Verbindungen $SCl_2 \cdot C_2H_4$ und $SCl_2 \cdot C_5H_{10}$. Er wie Costa (Gazz. chim. ital. **20**, 367 (1890)) und Beckmann bestritten, daß bloße Mischung, und behaupteten, daß die Verbindung SCl_2 vorliege. Denn (Beckmann l. c.) frische Mischungen aus S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2 haben nicht die rote Farbe wie SCl_2, das deshalb auch im braunen SCl_4 nicht in größerer Menge zugegen sein kann. Andererseits enthält SCl_2 auch keinesfalls stets viel SCl_4. Sonst müßte die Cl_2-Anlagerung an S_2Cl_2, die zu SCl_2 führt, von SCl_2 selbst schon viel stärker beschleunigt werden, was nicht der Fall ist. Cl_2 löst sich in S_2Cl_2 ungefähr gleich rasch, ob es SCl_2 enthält oder nicht, wenigstens wenn man den Anfang der Auflösung betrachtet.

Destilliertes SCl_2 siedet leidlich konstant bei 59° und schmilzt insofern einheitlich, als man aus teilweise erstarrtem SCl_2 immer nur feste Phase eben dieser Zusammensetzung abzentrifugieren kann. Beide Phasen behalten also die analytische Zusammensetzung „SCl_2". Aber das Schmelzen geht in einem Bereich von etwa 30° vor sich; das deutet, wie bei SCl_4, auf langsame Polymerisation.

Dimerisation mindestens ist nachgewiesen bei Molargewichtsbestimmungen:

Temperatur	Mol-Gewicht	Lösungsmittel	Methode	Autor
+ 16,7	103	Eisessig	Kryosk.	Costa
+ 12,2	130	C_2H_5Cl	Ebull.	Beckmann-Junker
+ 8,0	147	$COCl_2$	„	„
+ 5,4	97 – 103	C_6H_6	Kryosk.	Costa
– 10,0	226	SO_2	Ebull.	Beckmann-Junker
– 33,6	109	Cl_2	„	„
– 75	99 – 103 ber. 103	S_2Cl_2	Kryosk.	Beckmann

Ruff (l. c.) machte gegen Costa mit Recht geltend, daß der Zerfall:

$$2\,SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2 \qquad (I)$$

an der Molzahl gar nicht, die Zerfälle

$$5\,SCl_2 = 2\,S_2Cl_2 + SCl_4 + Cl_2 \qquad (II)$$

und

$$17\,SCl_2 = 8\,S_2Cl_2 + SCl_4 + 7\,Cl_2 \qquad (III)$$

nur sehr wenig empfindlich (5 : 4 und 17 : 16) nachweisbar seien. Daher wählte Beckmann die Siedemethode mit flüssigem Cl_2 und die Gefriermethode mit S_2Cl_2 als Lösungsmittel. Man fände darin für die Gleichungen (I) bis (III) die

Molgewichte in	Cl_2 als Lösungsmittel	S_2Cl_2 als Lösungsmittel
Gl. (I)	206 (2 : 1 Mol.)	206 (2 : 1 Mol.)
„ (II)	171,7 (5 : 3 „)	257,5 (5 : 2 „)
„ (III)	194,6 (17 : 9 „)	218,9 (17 : 8 „)

Beckmanns Ergebnisse zeigen aber, daß die Reaktionen (I) bis (III) sich nur wenig beteiligen können, wenn überhaupt. Sie weisen in Cl_2 auf S, SCl_2, SCl_4, SCl_6 oder Mischungen davon, in S_2Cl_2 auf Molekeln SCl_2 $(S_2Cl_2)_n$, worin wegen der Koordinationszahl 4 bis 6 des S das n nur zwischen o und 4 liegen kann. Also können alle höheren ($S > 1$) Polychlor-Homologen, d. h. Polymere von SCl_2 oder SCl_4 oder Verbindungen davon in den Chlorschwefellösungen in flüssigem Chlor oder in S_2Cl_2 prozentual nur wenig vertreten sein. Wohl aber können sie beim Ausfrieren der Bodenkörper entstehen, deren inkonstantes Schmelzen dadurch wohl erklärlich wäre.

Ist auch schon wegen des Eindrängens von Cl zwischen die S-Atome eine Dimerisation des SCl_2 im Chlor nicht zu erwarten, so beweist der dem entsprechende Befund nichts gegen die Möglichkeit einer Dimerisation in anderen Lösungsmitteln oder beim Ausfrieren aus Chlorlösungen. Gemildert kommt dies selbe Bedenken auch bei S_2Cl_2 als Lösungsmittel (vgl. C_2H_5Cl und $COCl_2$) zur Anwendung, gestützt durch die Lösung der Selbstbindungen des S_8 im S_2Cl_2 bis zu S_1; niemand sieht darin einen Gegenbeweis gegen die Beobachtung, daß S in anderen Lösungsmitteln als S_8 erscheint.

Läßt man die Lösung von Chlor in Chlorschwefel gefrieren (Abb. 1 und 2), so sind (Beckmann) die Erstarrungs- wie die Schmelzpunkte nicht glatt reproduzierbar, sondern ihre Lage hängt noch von der Versuchsdauer ab. Es entstehen wie beim Abkühlen von Paraffingemischen salbenartige Massen. Hat die gefrierende Lösung die Zusammensetzung glatt SCl_2, so gefriert sie dennoch weder scharf noch reproduzierbar. Diese Erscheinung deutete man durch Annahme von Polymeren und Isomeren, ohne weitere Belege dafür beibringen zu können.

SCl_4 schmilzt ebensowenig scharf; zur Erklärung genügt hier die Annahme des Zerfalls.

Die Schmelzpunktskurve der Schwefel-Chlor-Gemische (Ruff l. c.) mit 4,6 bis 95 At% Schwefel gab ein Maximum für S_2Cl_2 und eines für SCl_4, aber kein Anzeichen für SCl_2, das offenbar zu löslich ist. Der Erstarrungspunkt liegt nach Beckmann (l. c.) (Abb. 1 und 2) zwischen S_2Cl_2 und „SCl_2" über den Schmelzpunkten, rückt recht genau bei „SCl_2" darunter, bis „SCl_6" in wachsendem Maß. Zwischen „SCl_4" und „SCl_6" fallen alle Endtemperaturen des Schmelzens ganz, die des Erstarrens fast zusammen.

Die Zusammensetzung jener Bodenkörperspuren, deren Verschwinden die Endschmelzpunkte angibt, ist nicht bekannt.

Digitized by Google

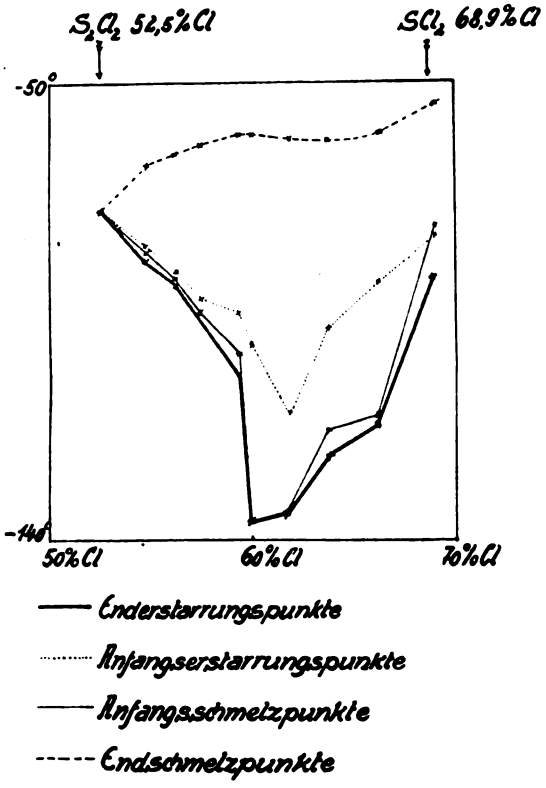


Fig. 1.

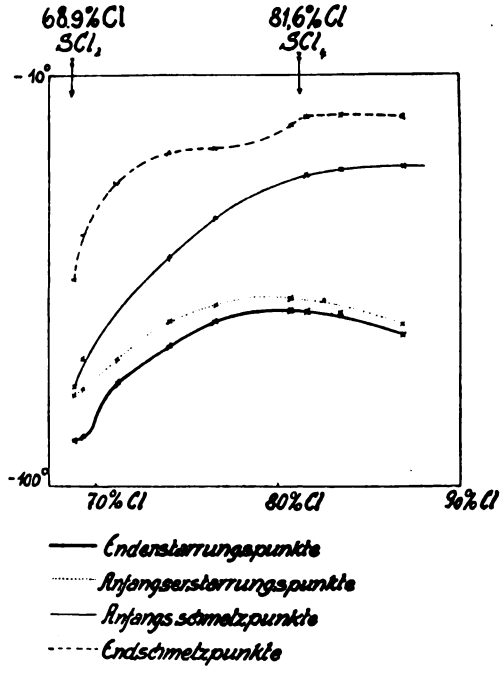


Fig. 2.

Der Wendepunkt der Endschmelzpunkte bei SCl_2 deutet aber wohl an, daß zwischen S_2Cl_2 und „SCl_2“ „zuletzt“ SCl_2, wahrscheinlich rein und polymer (oder vielleicht in Mischkristallen oder Verbindungsreihen mit S_2Cl_2), zum Schmelzen kommt. Dagegen zwischen „SCl_2“ und „SCl_6“ löst sich wohl „zuletzt“ SCl_4 rein und polymer (oder in Mischkristallen oder Verbindung mit SCl_2), vielleicht auch (ebenso) SCl_6.

Die Zusammensetzung der zuletzt erstarrenden Schmelzreste (Enderstarrungspunkte) ist nicht im selben Maß unsicher. Zwischen S_2Cl_2 und SCl_2 entstehen wohl, soweit überhaupt Gleichgewichte in Frage kommen, zuerst Mischkristalle mit Mischungslücke oder Schmelzpunktsminimum, woran sich langsam eine jedenfalls nur geringe Bildung des Stoffs der Endschmelzpunkte anschließt; denn hier fallen Anfangsschmelzpunkte und Enderstarrungspunkte fast zusammen, so daß also die Beschaffenheit des Erstarrten von S_2Cl_2 bis fast zu „SCl_2“ zeitlich in der Hauptsache gleich bleibt.

Anders zwischen „SCl_2“ und „SCl_6“, wo die Enderstarrungspunkte schon bei „SCl_2“ um 10°, bei „SCl_6“ um über 35° unter den Anfangsschmelzpunkten liegen.

Das beim Gefrierbeginn bei SCl_4 liegende Maximum, das man als Beweis für dessen Existenz nimmt, liegt für den Anfang des Schmelzens statt dessen, allerdings innerhalb der Fehlergrenze, auf dem Punkt für „SCl_6“.

Diese Rahmenbedingungen, wegen möglicher Zeiterscheinungen unsicher, sind wohl alles, was man heute aus Beckmanns Diagramm entnehmen darf.

Hrn. Aten verdankt man die Aufnahme des Dichte-Diagramms zwischen 11,2 und 76,6 Mol-proz. S_2Cl_2 gemischt mit Cl_2. Trägt man die Molekularkontraktion (= Kontraktion: Gesamtmolzahl) auf gegen die Mol-proz. S_2Cl_2, so liegt bei 50 vH S_2Cl_2 ein Maximum, was abermals für SCl_2 spricht.

Endlich liegen Messungen am System S-Cl mit Dampfphasen vor.

Beckmann gewann aus Kahlbaumschen SCl_2 durch zweimalige Destillation eine bei 58,9 bis 59,5° übergehende Fraktion, die bei 110 mm konstant bei +23° siedete. Der Siedepunkt von ihm selbst hergestellten SCl_2 bei 4 mm lag bei −24°. Daraus ergibt sich 10,3 Cal als molare Verdampfungswärme, eine abnorm hohe, durch Polymerie des flüssigen SCl_2 deutbare Zahl, die aber mindestens auf 10 bis 20 vH unsicher ist.

Eine SCl_2-S_2Cl_2-Mischung war fraktionierbar. Bei 5 mm ging SCl_2 bei −23,5°, S_2Cl_2 bei +27° über.

Nimmt man die Schmelzerscheinungen und die hohe Verdampfungswärme zu der Tatsache hinzu, daß die Molargewichtsbestimmungen bei höheren Temperaturen normalere Zahlen ergaben, so kann man es alles zusammen (sollte Hrn. Ruffs Einwand, s. o., nicht zutreffen) dahin erklären, daß SCl_2 bereits bei Zimmertemperatur merklich, mehr bei tieferen als bei höheren Temperaturen di-, vielleicht polymerisiert ist, weniger bei Überschuß von Chlor oder Schwefel.

Hr. Aten maß die p-x fl-Kurven von 0 bis 49,7 At.-Proz. S von 4 bis 278 cm Hg und für −20°, 0°,

Digitized by Google

20°, 40°, 60°, 85°. Bei — 20° und bei 0° zeigen sich bei 33 vH At.-Proz. S Ausbuchtungen, die damit auf SCl_2 hinweisen.

Zur 0°-Kurve ist auch die Zusammensetzung der Dämpfe gemessen worden, die von Flüssigkeiten von 28,7 bis 45,2 At.-Proz. S abgegeben werden. Die Flüssigkeitskurve verläuft regelmäßig, während die von 4,7 bis 33,3 At.-Proz. S reichende Dampfkurve bei 37 At.-Proz. S plötzlich ausbiegt und damit wieder auf SCl_2 weist.

Außerdem nahm Hr. Aten Siedepunktskurven, T-x-Kurven auf, mit x_{fl} bzw. x_d als Abszissen.

Seine Kurven 3 und 5 behandeln 11,4 bis 98,9 At.-Proz. S enthaltende SCl_2-haltige (ältere) Flüssigkeiten mit Siedepunkten von — 25,0 bis + 415°; 4 und 6 geben die bei den betreffenden Siedepunkten entwickelten Dämpfe, deren Zusammensetzung von 0,8 bis 55,5 At.-Proz. S geht, 1 und 2 ebenso SCl_2-freie frisch bereitete Gemische von 32,2 bis 48,2 At.-Proz. S mit den Siedepunkten — 19° bis + 50°. Die Zusammensetzung der untersuchten Dämpfe liegt zwischen 0,8 (39,1 At.-Proz. S_{fl}) und 2,2 At.-Proz. S (47,5 At.-Proz. S_{fl}). Der Druck war immer 740 mm.

Kurven (3 und 5) und (4 und 6) nähern sich einander bei 33 At.-Proz. S sehr stark und berühren sich bei fast 50 At.-Proz. S, ein Beweis für den weitgehenden Zerfall von SCl_2 und den kleinen von S_2Cl_2 beim Siedepunkt.

d) Polythionchloride hat man wegen der großen und eigentümlichen Löslichkeit von Schwefel in S_2Cl_2, die bis zu „S_2Cl" (Rose) geht, schon lange vermutet (Aten l. c. Trautz, Lehrb. d. Chem. III, 700, 705 bis 708 (1924)) und u. a. zur Deutung der Versuche der Hrn. Aronstein und Meihuizen (Versl. Akad. Amsterdam 1898) beigezogen. Sie fanden, daß eine an [S_{rh}] gesättigte Lösung nach Erhitzen auf 170° weiteren Schwefel zu lösen vermag, ihn zwar zum Teil wieder abscheidet, jedoch dann wieder zum Teil aufnimmt und zuletzt innerhalb einiger Wochen langsam wieder an Lösefähigkeit einbüßt. Schütteln nicht erhitzt gewesenen S_2Cl_2 mit Schwefel führt zu einer Sättigung, der zuerst einige Proz. Abscheidung folgt; dann stellt sich die alte Konzentration wieder her. Ob der intermediär abgeschiedene „Schwefel" [S_{mon}] oder dergl. oder ein festes Polythionchlorid ist, ist ununtersucht. Andere Lösungsmittel zeigen dies Verhalten des S nicht. Im Schmelzdiagramm erscheint nach Hrn. Aten als Bodenkörper nur Schwefel. Das Schmelzdiagramm ist reproduzierbar im Gegensatz zu dem Diagramm S_2Cl_2-SCl_4.

Die Hrn. Ruff und Golla (Ztschr. anorg. Chem. 188, 33 bis 42 (1924)) suchten aus der Siedepunktserhöhung von S_2Cl_2, worin S gelöst ist, den Gehalt an S_8, S_4Cl_2 und S_8Cl_2 zu berechnen. Doch ist ihr Material klein, die Berechnungsweise (S_2Cl_2 ist konzentriert, die anderen Molekelarten verdünnt zugegen) nicht streng (und durch einen Rechenfehler: 100 S_2Cl_2 statt 83,15 S_2Cl_2 gestört), so daß sich damit der Beweis für die Existenz gerade dieser Polythionchloride, und in den angenommenen Mengen, nicht bindend führen läßt.

Bei strengen Anforderungen an die Sicherheit der Schlüsse lag also bisher noch kein Nachweis für ein Polythionchlorid (vollends für seine Formel) vor.

Wir haben diesen zu führen versucht, die Lage homogener Gasgleichgewichte im System S_2Cl_2-Cl_2 teils experimentell, teils genähert rechnerisch festgestellt, zur Kenntnis der Kinetik der SCl_2-Bildung in Lösung beigetragen, thermochemische Daten für das System Cl-S bestimmt, die Kenntnis der Dampfdrucke über S_2Cl_2 und Lösungen von Cl_2 oder [S_{rh}] darin erweitert, Dichten, Reibungen und spezifische Wärmen solcher Lösungen bestimmt, und Grenzen ermittelt, in die die schlecht reproduzierbaren „Löslichkeiten" von Cl_2 in S_2Cl_2 fallen.

2. Die Messung homogener Gasgleichgewichte im System Cl-S.

(M. Trautz und H. Acker.)

Die Messungen sollten feststellen, ob in experimentell bequem verwendbaren Temperatur- und Druckbereichen homogene Gasmischungen des Systems S-Cl, von $S_2Cl_2 + Cl_2$ (oder $+ S_8$) ausgehend, Molzahländerung zeigen.

Daher erfolgten sie manometrisch, mit 10 mm konz. H_2SO_4 über dem Manometer-Hg zum Schutz gegen Cl_2 (aus Stahlflasche Griesheim-Elektron). Der sonstige Hg-Thermostat (Trautz, Lehrb. d. Chemie. II. S. 349, Abb. 312) mit H_2SO_4 gefüllt blieb auf 0,2° konstant. Alle Hähne wurden für jeden Versuch neu geschmiert. Chlor wurde aus Kugeln, die im Wasserbad saßen, entspannt, seine Menge aus dem Restdruck in bekannter Weise abgeleitet und wegen Abweichung vom Gasgesetz nach Berthelot korrigiert. Schwefel war aus CCl_4 umkristallisiert, wurde (0,1 bis 0,2 g) in CS_2 gelöst ins Reaktionsgefäß gesaugt, mit CS_2 nachgespült, dieser ganz weggesogen. Dann ward Cl_2 eingelassen. Nach 2 Minuten war der Druck konstant, wurde aber erst nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden abgelesen, um ganz sicher zu gehen; unter Heben der Manometerkuppe auf Null. Für den entstandenen S_2Cl_2-Dampf diente dieselbe Berthelot-Korrektion wie für Cl_2; die Konstruktion des Apparats ließ den Dampf mit keinem Schliff oder Hahn in Berührung kommen, bis der Apparat jeweils entleert wurde.

Folgende Versuche seien mitgeteilt:

Tafel 1.

Nr.	Temperatur °	beob. mm	Enddruck △	ber. mm	Aus der S-Menge ber. Höchstdruck an S_2Cl_2 mm	Aus der S-Menge ber. Höchstdruck an SCl_2 mm
1	250,0	710.8	− 1,5	709,3	114,9	158.3
2	250,2	710.9	− 1,6	709.3	104.7	143,1
3	140,5	692,1	+ 2,9	695,0	132,3	185,0
4	139,7	694,8	+ 0,9	695,7	127.8	178,6
5	73,7	673,1	+ 6,2	679,3	109,5	154,9
6	73,5	672.4	+ 5,8	678,2	104.7	148,1

Die Druckzunahmen von 1 und 2 orientieren über die Größe der Fehler, haben keine physikalische Bedeutung. Die Druckabnahmen in 3 und 4 von 2,9 mm und 0,9 mm deuten Bildung höherer Chloride höchstens an, also vielleicht S_4Cl_2. Die starken Abnahmen von

Digitized by Google

6,2 und 5,8 mm von 5 und 6 können immerhin und werden sicher zum Teil auf Adsorption (bzw. teilweiser Verflüssigung) von S_3Cl_2-Dampf an der Gefäßwand beruhen. Zwei Versuche bei 50° deuteten auf so starke Kondensatbildung, daß wir auf ihre Mitteilung verzichten.

Versuche mit Schwefelüberschüssen, um bei 250° vielleicht S_4Cl_2 gasförmig zu erhalten, führten zu dem Ergebnis, daß $2\,S_8$ mit $4\,Cl_2$ in absehbarer Zeit nicht quantitativ reagierten.

Bei diesen hohen Temperaturen und den angegebenen Drucken ist also gasförmig S_2Cl_4 und SCl_4 nicht merklich, S_4Cl_2 mindestens durchaus nicht quantitativ zu erhalten. Man kann es also bei S_2Cl_2 oder chlorreicheren Gasmischungen im Dampfraum praktisch nur mit SCl_2 und S_2Cl_2 neben Cl_2 zu tun haben, nahe bei der Zusammensetzung S_2Cl_2 können auch Polythionchloride neben SCl_2 oder S_2Cl_4 zugegen sein. Denn manometrisch sind nicht nachweisbar die Reaktionen:

$$2\,S_2Cl_2 = SCl_2 + S_3Cl_2 = Cl_2 + S_4Cl_2 \quad \text{und}$$
$$3\,S_2Cl_2 = 2\,S_3Cl + S_2Cl_4 = 2\,SCl_2 + S_4Cl_2$$
$$\underline{S_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,SCl_2}.$$

Und wenn sich diese Gleichgewichte bei diesen Temperaturen hinreichend rasch einstellen, was sehr wahrscheinlich ist, so können sie merklich teilnehmen. Abschätzung ihrer Lage s. w. u. S. 133 ff., Nr. 12.

Bei tieferen Temperaturen läßt sich nicht einwandfrei mit den Gasen arbeiten, weil die vorherrschende Verbindung S_2Cl_2 erst bei 137° siedet.

3. Zur Kinetik und Dynamik der Einwirkung von Chlor auf flüssiges S_2Cl_2 oder auf Schwefel.

α) Zur Kinetik.

a) Einwirkung gelösten Chlors auf S_2Cl_2 in homogener Flüssigkeit (M. Trautz und Lilli Eva v. Broecker†[1]).

Daß Messung des Zeitverlaufs dieser Reaktion nicht regelmäßig wiederholbare Ergebnisse liefert, hat bereits Hr. A. H. W. Aten (Ztschr. physikal. Chem. **54**, 85 (1906)) dilatometrisch beobachtet. Frisch hergestellte gelbe Lösung von Chlor in S_2Cl_2 blieb zunächst unverändert, reagierte dann autokatalytisch, färbte sich plötzlich und überall gleichzeitig rot; die Temperatur des Reaktionsguts konnte dabei wohl 7° über die des umgebenden Thermostaten steigen. Die Zeitkurve des Volumens bekam so eine Spitze; dann sank es langsam und gleichmäßig bis auf einen Endwert. Anfänglicher Zusatz von PCl_5 änderte nichts, dagegen fehlte die Spitze, wenn anfangs SCl_2 oder $SnCl_4$ oder JCl_3 zugesetzt worden war. Noch stärker wirkte SCl_4, so daß man auf es als vorwiegend tätigen Katalysator schloß. Später bestätigte E. Beckmann (Ztschr. physikal. Chem. **65**, 289—337 (1909)) die beschleunigende Wirkung von 10% SCl_2 auf die Reaktion im geschlossenen Rohr, nicht aber im offenen; daraus schloß er, daß nur das bei höherem Chlordruck begünstigte SCl_4 wirke. Keine am Siedepunkt stark bemerkliche Verunreinigung des S_2Cl_2 bedingt seine Aktivität gegenüber Chlor. Denn Fraktionieren aktiv gewordenen S_2Cl_2 machte ihn nicht wieder passiv, Fraktionieren frischen, nicht aktiven Chlorschwefels machte ihn keineswegs immer aktiv.

Jedenfalls läßt sich ziemlich scharf aktiver und passiver S_2Cl_2 unterscheiden.

Es war ein Zufall, daß die ersten Proben von S_2Cl_2 bei unseren Versuchen aktiv waren, so daß uns anfangs die Passivität unbekannt blieb, und die Versuche von Hrn. Aten zu unseren nicht paßten.

Die Reaktion des S_2Cl_2 mit Cl_2 verläuft unter Rotfärbung, Volumenabnahme der Flüssigkeit und Teildruckabnahme des Cl_2 über ihr, ließ sich also am aktiven S_2Cl_2 mit Colorimetrie, Dilatometrie und Manometrie zeitlich verfolgen.

Ausgangsstoff war S_2Cl_2 (Merck-Darmstadt); zur Reinigung im Glas-Schliff-Apparat destilliert (mittlere Fraktion), wurde er zuerst in dunkler, mit aufgeschmolzenem Paraffinring gedichteter Flasche aufbewahrt, kleine Mengen davon mit Pipette, größere durch Ausgießen über den gereinigten Flaschenrand entnommen. War dieser mit Schwefel verunreinigt, so ward der Inhalt verworfen. Das Chlor aus einer Stahlflasche der I. G. Farbenindustrie A.-G. ward im Kugelgasbehälter über H_2SO_4 aufbewahrt.

SCl_2 erhielt man durch Einleiten der berechneten Menge Cl_2 in S_2Cl_2 mit zwischengeschalteten Wartezeiten. Vor jeder Verwendung ward nochmals Cl_2 durch das SCl_2 geleitet, um den beim Aufbewahren unvermeidlichen Chlorverlust zu decken. „Rein"darstellung von SCl_2 kam zunächst noch nicht in Frage.

Vorversuche.

Wurde bei 15° C während 20 Min. Cl_2 in S_2Cl_2 2 cm³ eingeleitet, so änderte sich sogleich schwach (bei 0° stärker) die Farbe; das nahm langsam zu; nach etwa 4 (bei 0° schon nach 2) Stdn. war der Endzustand, eine rote Farbe, erreicht; leidlich wiederholbar.

Bei dauerndem Einleiten kam der Versuch bei 15° bereits nach einer Stunde zum Ende, bei 0° etwas später.

Sättigung einer Lösung von 2 cm³ S_2Cl_2 in 2 cm³ CCl_4 mit Cl_2 bei 15° während einer halben Stunde gab nach 1 Stunde schwache Farbänderung, die sich auch im Dunkeln nach etwa 2 Stdn. plötzlich beschleunigte. Nach $2\,^1/_2$ Stdn. Gesamtdauer Endzustand.

In Ligroin selbst bei langem Stehen keine Reaktion. Farbänderung hier kaum sichtbar,

in Pentan bei gleichem Verfahren deutlicher,

in $CHCl_3$ noch deutlicher, aber immer noch gering,

in H_2SO_4 kann der Versuch mangels Löslichkeit des S_2Cl_2 nicht angestellt werden.

Eine Mischung von 4,67 g $C_2H_4Cl_2$ mit 3,37 g S_2Cl_2, während $^3/_4$ Stdn. mit Cl_2 gesättigt, färbte sich bereits

[1]) Fräulein von Broecker konnte diese Arbeiten leider nicht beenden, die sie mit größtem Fleiß und gründlichem Verständnis betrieb. Ihre Kraft war durch schwere Überanstrengung im Krieg, mit Krankenpflege und in Munitionsfabriken gebrochen, so daß sie einer plötzlichen Erkrankung erlag. In Verehrung und Dankbarkeit bewahren wir ihr treue Erinnerung.

Digitized by Google

nach ½ Stde. und erreichte das End-Rot nach 2 Stdn. CCl_4, $C_2H_4Cl_2$ werden wie Pentan, Ligroin und $CHCl_3$ angegriffen. Wurde in U-Röhrchen mit Schliffstopfen S_2Cl_2 mit Chlor eingeschlossen, in gleich behandelte Vergleichsröhrchen noch Glasperlen zugefüllt, so bedingte das keinen merklichen Unterschied, ebensowenig Wasserglasüberzug auf Glas.

Schmierfett beschleunigte unter Umständen; erheblich wirkte Durchblasen feuchter Luft, stark „SCl_2"-Zusatz, wie bekannt, desgl. (Klippel) SO_3.

Verzögerer für die Rotfärbung zu finden, gelang nicht; das ist bemerkenswert, weil bei mehreren, auch manometrischen Versuchen die Absorption von Cl_2 in S_2Cl_2 ziemlich plötzlich ohne ersichtliche Ursache zum Erliegen kam.

I. Colorimetrische Versuche.

Im König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer wurde die Absorption monochromatischen Lichts im reinen Lösungsmittel mit der in der Lösung verglichen.

Die Rötung in den Versuchsröhren blieb vom Meßlicht der Uviollampe unbeeinflußt. Um Chlorverlust an Luft und Aufnahme von O_2 oder H_2O zu vermeiden, wurde nur in ungerührter Flüssigkeit, und wegen Schlierengefahr auch nur bei Zimmertemperatur gemessen. Vorversuche über die Lichtabsorption in Lösungen von S_2Cl_2 in CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_6H_6 gingen voraus. Die Zahlen zeigten, daß das Lambert-Beersche Gesetz für die Wellenlänge 446 $\mu\mu$ genähert gilt. Die K sind den Mol/cm³ ausreichend proportional. Sie sind natürlich nur Näherungswerte.

Im Vergleichsrohr lag stets reines S_2Cl_2.

Die Messung war infolge leichter Trübung (Wasserglaskitt) nicht mit der wünschenswerten Schärfe qualitativ definiert, wenn schon kein Einfluß dieser Trübung zu erkennen war. Die Genauigkeit litt unter dem Mißverhältnis zwischen den etwa 100 g Reaktionsgut und der kleinen Chlormenge. Mindestens das Cl_2 geht chemisch nach erster Ordnung in die Reaktion ein. Offen bleibt dabei die Frage, in welcher Ordnung das S_2Cl_2 an der Reaktion teilnimmt.

Der Betrag der Geschwindigkeitskonstante ist etwa $5-10 \cdot 10^{-4}\,sec^{-1}$. Da aber zwischen 21 und 25° ein Temperaturkoeffizient nicht sicher festzustellen war, so muß entweder S_2Cl_2 in höherer Ordnung eingehen oder es finden Stufenreaktionen statt, die den Temperatureinfluß so klein machen.

Verbindungen $S_{2n}Cl_{2n+2}$ mit verschiedenen n könnten gemischt auftreten, als solche, oder sekundär gespalten zu Monomeren, wie SCl_2, oder mit diesen, bzw. unter sich verbunden, jedoch abgesehen von SCl_2 wohl nur in kleiner Menge, wie die Eigenschaften der entstandenen Lösungen vermuten lassen.

II. Dilatometrische Messungen.

Auch sie hatten den Charakter von Vorversuchen; denn wie schon Hr. Aten (l. c.), so fanden auch wir den Zeitverlauf von undefinierten Ursachen abhängig. Die Bildung von SCl_2 unter Rötung ist mit Kontraktion der (bereits unter Kontraktion entstandenen) Cl_2-Lösung in S_2Cl_2 verbunden und kann daran zeitlich verfolgt werden.

Die Wiederholbarkeit war unvollkommen; die Rotfärbung tritt ohne „SCl_2"-Impfung meist sehr spät, oft erst nach 3 bis 4 Stunden auf, zuerst als Fleck irgendwo in der Lösung, so daß hier Diffusionserscheinungen das Zeitmaß der Reaktion bestimmen müssen.

Bei den optischen Versuchen war offenbar ein unbekannter Katalysator zugegen gewesen, der die trägen Vorstufen der dilatometrischen Reaktion ausschaltete.

Bei den dilatometrischen Versuchen bestand nicht wie bei den optischen Gefahr der Verunreinigung durch Hahnfett, Wasserglas u. dgl. Aber die Empfindlichkeit des Ergebnisses gegen selbst kleine Wägefehler und gegen Undefiniertheiten, die von Hydrolyse u. dgl. herrühren konnten, ist bedeutend.

Unsere Erfahrung, daß die auf Grund von Additivität der spez. Volumina berechnete Kontraktion größer ist als die vom Zustand fertig bereiteter Cl_2-S_2Cl_2-Mischung aus beobachtete, kommt mit den Ergebnissen von Hrn. Aten überein. Bloßes Mischen der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten mit Cl_2 oder S_2Cl_2 muß nach ihm bereits ebenfalls Kontraktion erzeugen und zwar eine gleiche wie die von der Bildung von SCl_2 herrührende oder sogar noch eine weit größere (l. c. S. 80).

Man darf auch in unseren dilatometrisch gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wohl Näherungswerte sehen, da sie ähnlich denen der colorimetrischen Messungen auf die 1. Ordnung des Cl_2 bei der Reaktion weisen und auch im Absolutwert mit jenen ungefähr zusammenfallen.

b) Einwirkung von Chlor auf S_2Cl_2 im System Gas-Flüssigkeit (M. Trautz, H. Klippel, A. Rick).

Analytisch führt Einleiten von Cl_2 in S_2Cl_2, soweit heute bekannt, zuletzt ziemlich quantitativ zu SCl_2. Daneben entsteht ein wenig SCl_4, und ein Teil des SCl_2 tritt dimer als S_2Cl_4 auf. Endlich bleibt Cl_2 als solches gelöst.

SCl_2 kann zwar bei Zimmertemperatur und bis herauf zu etwa 60° erhalten werden, ist da aber schon weitgehender Umsetzung zu S_2Cl_2 und Cl_2 unterworfen; es ist bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu S_2Cl_2 merklich assoziiert. SCl_4 kann nur in kleinen Konzentrationen zugegen sein. Die Konzentration freien Chlors läßt sich nicht sicher angeben. Ob man in der frischen noch nicht geröteten Chlorlösung teilweise Bildung stark zerfallenen S_2Cl_4 anzunehmen hat, ist unsicher. Bekannt aber ist bereits, daß die Reaktion:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_2$$

jedenfalls sehr langsam geht. Sie wird, wie wir fanden, auch durch Temperatursteigerung auf 30 bis 40° nicht auf meßbaren Betrag beschleunigt. SCl_2 kann jedoch aus S_2Cl_2 und Cl_2 bei großem Überschuß des ersteren (Aten) rasch bereits bei Zimmertemperatur entstehen:

1. mit großem SCl_2-Zusatz (oder SCl_4 oder $SnCl_4$ oder J);
2. mit „aktivem" S_2Cl_2 und Cl_2.

Die oben angeschriebene Doppelumsetzung kann also keinesfalls als Glied in die rasche SCl_2-Bildung eingeschaltet sein.

Es war ein besonderer Nachteil der bisher beschriebenen Meßmethoden, daß der Reaktionsbeginn zwischen $\{Cl_2\}$ und S_2Cl_2 nicht messend verfolgt werden konnte, falls die Reaktion sofort einsetzte. Um auch diesen Zeitabschnitt zu fassen, wurde eine kleine Menge S_2Cl_2 (etwa 10 cm³) in den chlorgefüllten Innenraum (etwa 300 cm³ Inhalt) eines Hg-Thermostaten (M. Trautz, Lehrb. d. Chem. II, S. 349), der auf eine Schüttelwiege ge-

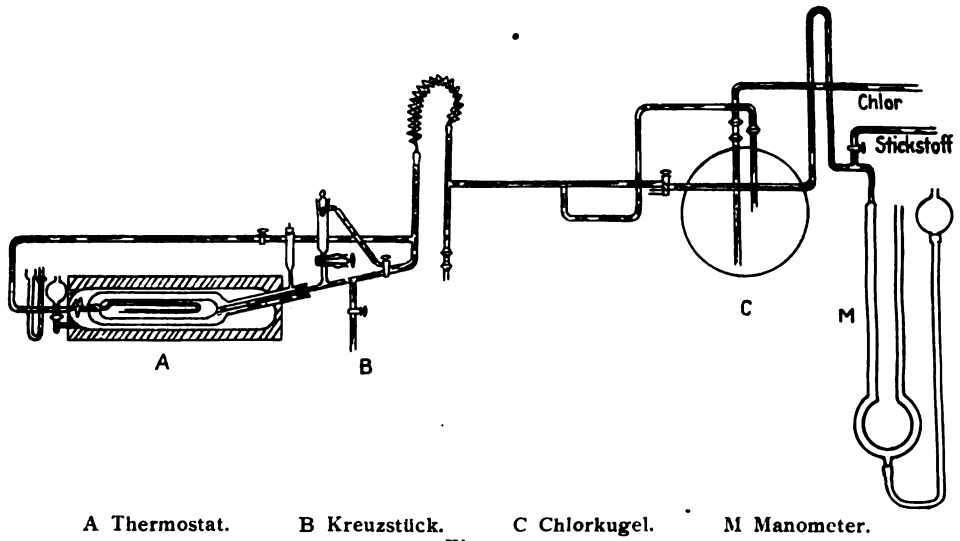
Digitized by Google

setzt war, eingefüllt, worein man nunmehr aus einer abgemessenen Cl_2-Menge (etwa 4 l) weiteres Gas zutreten ließ. Die Auflösung ist so manometrisch verfolgt worden.

Es herrschte wohl stets „physikalische" Sättigung mit Chlor. Das Gesamtvolumen Gasphase + Flüssigkeit blieb konstant. Fig. 3.

gewogenen Apparat eingespritzt, so daß der Stutzen sich bis fast an den Rand des Glasstopfens füllte. Nach Einschaltung der Wiege wurde der Einfüllhahn gedreht und mit den Ablesungen begonnen. Cl_2 strömte aus einer Vorratskugel *C* nach, die für die einen Versuche etwa 4 l faßte, für die anderen erheblich kleiner war; beide saßen in einem Wasserbad. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Reaktionsgut durch einen nach unten gehenden Hahn bei etwa 100° im Vakuum ab-

Apparat für Chlorsättigung von S_2Cl_2.



A Thermostat. B Kreuzstück. C Chlorkugel. M Manometer.

Fig. 3.

Nach Füllung des Apparats mit Cl_2 von Atmosphärendruck und Ablesung der zur Berechnung der Chlormengen nötigen Daten wurde der Einfüllstutzen unten geschlossen (s. Fig. 4), das Cl_2 darin durch trockene Luft verdrängt,

Einfüllstutzen am Reaktionsgefäß im Schüttel-Thermostaten.

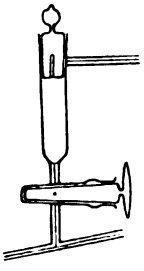


Fig. 4.

Apparat zur Aufbewahrung von S_2Cl_2 mit Selbstschutz.

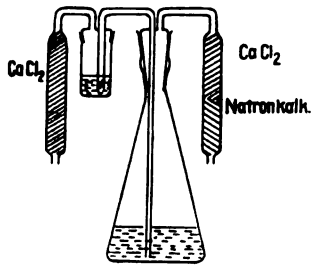


Fig. 5.

und das S_2Cl_2 in den Stutzen gefüllt, der etwa 10 cm³ faßte. Nach oben durch seitlich gerillten Glasstopfen verschließbar, trug er an seinem Auslaufende einen Hahn nach Klippel (Fig. 4), der nur am Außenende geschmiert, damit luftdicht nach außen abschloß und zugleich erlaubte, das in den Einfüllstutzen gebrachte Reaktionsgut darin zurückzuhalten, ohne es mit Fett in Berührung zu bringen. Die Rille im Glasstopfen, eine seitliche Kapillare und ein Friedrichshahn gestatteten, den Gasraum des Reaktionsgefäßes damit zu verbinden, so daß Chlor aus ihm in den Stutzen strömen konnte, während S_2Cl_2 zugleich unten ins Reaktionsgefäß floß. Es wurde aus dem Fig. 5 gezeichneten vor und nach der Benützung destilliert, so daß das Reaktionsgefäß rein und trocken hinterblieb.

Im Manometer *M* mit Spiegelglasskale war die Hg-Kuppe durch eine N_2-Säule vor Cl_2 geschützt.

Der S_2Cl_2 selbst wurde in dem Apparat Fig. 5 aufbewahrt und durch eine kleine Menge im Vorgefäß (Selbstschutz) vor fremden Einflüssen, wie Luft oder Wasser usw., bewahrt. Das S_2Cl_2 im Vorgefäß wurde jedesmal verworfen.

Nach dem Wendepunkt der autokatalytischen Reaktion besteht bald fast temperaturunabhängige Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit des Verbrauchs an Cl_2 und seiner Konzentration im Gasraum. Man könnte folgendermaßen mit den Tatsachen, auch mit der Autokatalyse in Einklang kommen:

1. $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_2$ sehr langsam;
2. $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows S_2Cl_4$ rasch;
3. $S_2Cl_4 \rightarrow 2\,SCl_2$ sehr langsam;
4. $SCl_2 + Cl_2 \rightleftarrows SCl_4$ sehr schnell;
5. $S_2Cl_2 + SCl_4 \rightarrow SCl_2 + S_2Cl_4$ meßbar schnell.

1 ist durch unsere Messungen erwiesen, 4 durch die Untersuchungen früherer Forscher gewiß. Annahmen liegen darin, daß 5 und 4 zusammen schneller als 1 und 3 laufen. Das läßt sich wegen der großen Zersetzlichkeit des SCl_4 bei Zimmertemperatur nicht unmittelbar prüfen. Es würde aber die katalytische Wirkung von SCl_2 bzw. SCl_4 darstellen, weil das Gleichgewicht 4:

$$(SCl_2)\cdot(Cl_2) = K'\cdot(SCl_4)$$

Digitized by Google

eine Proportionalität der S_2Cl_2-Angreifung nach 5 zur 1. Potenz der Chlorkonzentration ergäbe nach:

$$\frac{d(SCl_2)}{dz} = \frac{k}{K'} \cdot (S_2Cl_2)(SCl_2)(Cl_2).$$

Da ferner K' wegen der Zersetzlichkeit des SCl_4 steil mit der Temperatur wachsen muß, so ist die Möglichkeit eines kleinen Temperaturkoeffizienten gegeben, wie bereits bei anderen trimolekularen Reaktionen beobachtet. Dabei ist es natürlich wegen der mäßigen Genauigkeit der Messungen nicht sicher, ob die Vorstoffgleichgewichte jeweils praktisch ausreichend vollkommen erreicht sind.

Schon qualitativ zeigt die kinetische Gleichung, daß ein Maximum auftritt, wofern nur (SCl_2) anfangs klein genug ist, bei ausreichend großem (S_2Cl_2) und (Cl_2). Dann macht eine Abnahme der letzteren zuerst neben der Zunahme von SCl_2 wenig aus, und die Reaktionsgeschwindigkeit wächst letzterer Größe proportional, zuletzt fällt sie, weil S_2Cl_2 und Cl_2 fallen.

Es ist noch nicht zu sagen, ob die eben gegebene Deutung ausreicht oder vor anderen möglichen den Vorzug verdient.

Von den rätselhaften Stillständen sei nur das ganz gewisse hervorgehoben, daß sie bei der Reaktion zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 nur dann auftreten, wenn zugleich Cl-reichere Verbindungen als S_2Cl_2 zugegen sind, als die man nur SCl_2 und SCl_4 mit ihren auffallenden Erstarrungserscheinungen kennt; daß sie aber dann vollkommen fehlen und alle Messungen wiederholbar sind, falls man S-Lösungen in S_2Cl_2 der Chloreinwirkung unterwirft, bei denen jeder Bildung erheblicher Mengen chlorreicherer Verbindungen als S_2Cl_2 ein Riegel vorgeschoben ist.

β) Zur Dynamik.

a) Löslichkeits-Gleichgewichte zwischen Chlor und S_2Cl_2 (M. Trautz, A. Rick).

Die Meßergebnisse waren folgende. Entweder verlief die ganze Chlorabsorption in 6 bis 7 Minuten zu Ende — passiver Chlorschwefel — und verbrauchte wenig Chlor. Oder viel Chlor und in viel längerer Zeit — aktiver Chlorschwefel. Letzterenfalls entstand SCl_2. Ersterenfalls waren die Verteilungskoeffizienten denen von Cl_2 in CCl_4 etwa gleich. Immer fiel die Löslichkeit mit steigender Temperatur, sofern man hinreichend viele Werte zum Mittel vereinigte. Die Lösungswärme war also positiv.

Von Interesse können sachgemäß nur die Mindestwerte und die Höchstwerte dieser Löslichkeiten sein. Letztere können untere Grenzwerte für die SCl_2-Bildung geben. Erstere entsprechen im günstigsten Fall den Verteilungskoeffizienten von Cl_2 zwischen Dampf und flüssigem S_2Cl_2.

Für die Verteilungskoeffizienten α gilt die Gleichung

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{L}{RT^2},$$

worin L die molare letzte Lösungswärme von Chlorgas in S_2Cl_2, solange Cl_2 als solches sich löst, und im Gas wie in der Lösung verdünnt ist.

Tafel 2.

Verteilungskoeffizienten $\alpha = \frac{C_{Cl_2}\ \text{Mol/cm}^3}{p_{\text{mm}}\ Cl_2}$ von Cl_2 gegen **fertigen**, destillierten, reinen S_2Cl_2.

T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$
19,5	0,377	30,2	0,212	32,2	1,68	33,4	0,189
21,7	0,393	5	0,231	2	0,168	7	0,153
27,2	0,226	6	0,181	4	2,22	8	0,215
28,1	0,212	6	0,195	5	0,135	34,2	0,175
29,0	0,186	8	0,169	5	0,151	6	0,144
3	0,243	8	0,163	8	0,391	35,9	2,105
4	0,244	31,3	0,191	33,0	0,174	38,2	0,168
8	0,249	3	0,171	1	0,121	39,4	0,202
8	0,197	6	2,43	1	0,170	54,6	0,740
9	0,242	9	0,170	1	0,168	55,2	0,105
30,1	0,153	32,1	0,158	2	0,153	58,1	0,144

b) „Gleichgewichte" im System Gas-Flüssigkeit beim Ausgehen von Schwefel und überschüssigem Chlorgas (M. Trautz und A. Rick).

Das gleiche Gesamtverhältnis S : Cl hätte hier bei gleichen Endprodukten zum selben Zustand führen müssen wie bei der vorigen Anordnung, wo $S_2Cl_2 + Cl_2$ benützt wurde. Das war aber im allgemeinen nicht der Fall.

Der Hahn am Einfüllstutzen fehlte jetzt. Das Einstellmanometer war durch ein Differentialmanometer ersetzt, das durch konstant temperierte chlorgefüllte U-Röhren vom Apparat getrennt war. Ihre ihm zugekehrte Seite war kapillar, die andere einige Millimeter weit. Das dem Manometer nächste U-Rohr faßte das 2 bis 3 fache der im Manometer enthaltenen Luftmenge, die so — weil stets bei fallendem Druck gemessen wurde — das Manometer schützte und das „chemisch benützte" Chlor nicht mehr verunreinigte. Ihre Diffusion in den Apparat wurde durch Dreiweghähne verhindert, deren freies Ende zum Spülen einzelner U-Röhren dienen konnte.

Schwefel (reinst. Merck) aus CCl_4 umkristallisiert in fraktioniertem CS_2 gelöst, wurde durch den Einfüllstutzen eingebracht; mit Luft gespült, durch Absaugen auf 0,1 mm (Volmerpumpe) entleert, war das Reaktionsgefäß versuchsbereit. Es wurden dann Chlormengen aus Kugeln entspannt, die Druckabnahme verfolgt.

Erst nach 6 bis 90 Stunden kam die Chloraufnahme praktisch zum Stillstand. Der Endzustand bei den großen Chlorabsorptionen ging bis etwa 3 Cl : 2 S.

Die aus dem Manometer verdrängte Gasmenge bedingte eine stets berücksichtigte Volumenverringerung, die (ohne Chlorkugel einzurechnen) etwa 2 vH. ausmachte.

Die Löslichkeiten stimmen bei geringen Drucken, vor neuer Chlorzugabe besser überein als bei höheren.

Bei passivem Chlorschwefel stiegen die Löslichkeiten mit steigendem Chlorendruck schwach beschleunigt an, während aus $[S_{rh}]$ frisch gebildeter S_2Cl_2 trotz größeren Druckbereichs dies nicht zeigte.

Der Abfall der Chloraufnahme zwischen 40°

Digitized by Google

und 50° hängt wohl sicher mit der Nähe des SCl_2-Siedepunkts zusammen.

Bei höheren Temperaturen ist die Reproduzierbarkeit etwas besser, offenbar weil da die Gleichgewichte besser erreicht werden.

Aktivierung mit $^2/_3{}^0/_{00}$ Jod steigerte den Betrag der Chloraufnahme bis gegen die Zusammensetzung SCl_2.

Die so gewonnenen Löslichkeiten und SCl_2-Gehalte gehen aus der folgenden Tafel 3 hervor.

Tafel 3.

Verteilungskoeffizienten $\alpha = \frac{C_{Cl_2}\ \text{Mol/cm}^3}{p_{mm}\ Cl_2}$ von Cl_2 gegen **frisch** aus $[S_{rh}]$ und Cl_2 **entstandenen** „S_2Cl_2".

T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$	T Cels. °	$10^5\,\alpha$
7,5	0,488	20,5	0,705	30,6	2,025	42,3	0,559
10,5	2,86	7	0,861	31,3	0,464	43,2	0,376
5	0,525	21,0	2,105	9	1,126	44,0	0,360
11,5	1,185	5	0,937	32,6	0,685	50,1	0,318
7	0,76	22,2	0,882	6	0,631	51,0	0,543
12,5	0,584	7	0,418	33,2	0,621	0	0,385
6	0,687	8	0,688	3	0,641	1	0,356
14,3	0,965	23,4	0,525	4	0,476	2	0,395
4	1,248	5	0,697	34,4	0,771	53,1	0,705
5	0,769	7	0,832	5	0,804	8	0,275
15,3	2,422	26,7	0,800	36,0	0,313	54,2	0,209
6	0,656	27,8	0,453	5	0,725	57,0	1,332
6	0,663	28,0	1,100	37,4	0,417	58,4	0,159
16,9	1,212	1	0,900	5	0,385	7	0,252
17,5	0,642	7	0,906	39,7	0,695	59,1	0,205
18.0	0,557	29,1	0,417	40,2	0,901	2	0,347
0	0,611	4	1,75	3	0,390	2	0,280
5	0,466	30,1	0.499	7	0,692	3	0,229
19,5	0,737	2	0,592	41.0	2,900	3	0,192
19,7	0,887	3	0,810	0	1,548	4	0,210
20,0	0,723	3	0,984	7	0,523	60,6	0,303

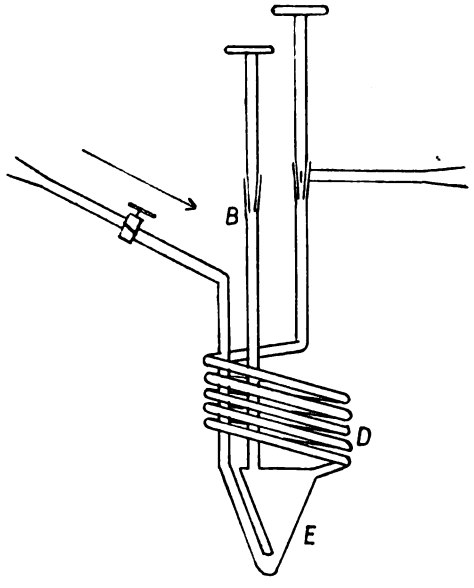


Fig. 6.

c) Die Lösungswärmen von Cl_2 in S_2Cl_2, abgeleitet aus den Löslichkeiten.

Stellen wir α in erster Näherung als $e^{-a/T}$ dar, so berechnen sich die a und damit die Lösungswärmen aR zu folgenden Werten:

Tafel 4.

Molare Lösungswärmen von $\{Cl_2\}$.

T	$10^5\,\alpha$ (Rick)	$10^5\,\alpha$ (ber. aus mittl. a)	a
284	525	566	1779
296	418	438	1786
327	275	246	1836
			aR Mittel + 3,6 Cal

Cl_2 in **„frischem"** aus $[S_{rh}]$ und $\{Cl_2\}$ erhaltenem S_2Cl_2.

304	169	195	1560
331	144	127	1645
			aR Mittel + 3,2 Cal

$\{Cl_2\}$ in **„fertigem"** S_2Cl_2.

Die Lösungswärmen fallen nahe genug zusammen. Als Löslichkeiten dürfen wir natürlich nur die Werte der zweiten Tafel, mit fertigem S_2Cl_2, und auch diese nur mit einigem Vorbehalt benützen. Denn auch sie können noch durch SCl_2- (u. dgl.) Bildung in der Lösung vergrößert erscheinen. Die „physikalische" Löslichkeit des Cl_2 in möglichst passivem Chlorschwefel beträgt in der Gegend von Zimmertemperatur etwa 0,03 Mol Cl_2/Mol S_2Cl_2.

d) Die Bildungswärme von S_2Cl_2 aus $[S_{rh}] + \{Cl_2\}$.

(M. Trautz und A. Hoffmann.)

I. Apparative Anordnung. Das Wasserkalorimeter wurde vor jedem Versuch geeicht (Akkumulatorenbatterie 12 V). Die Temperaturen gab ein in $^1/_{1000}{}^0$ geteiltes Beckmannthermometer an (Siebert u. Kühn, Kassel), von Minute zu Minute abgelesen. Die Stromstärke (0,6 A auf ± 0,15 vH) wurde mit Helmholtzschem Universalgalvanometer gemessen, die Spannung (rd. 8 V auf ± 0,15 vH) zwischen den Enden des Heizdrahtes mit Lindeckschaltung von Siemens und Halske. Die Wasserwerte des Systems stimmten zwischen verschiedenen Versuchen auf 1 bis 2 vH. untereinander überein. So wurde z. B. für drei aufeinanderfolgende Versuche gefunden: 2462, 2451, 2488 cal/1°. Diesen entsprachen die Wärmetönungen 2474, 2469, 2505 cal. Das günstigste Verhältnis von Eichwärme: Reaktionswärme = 1 : 1 wurde bei allen Versuchen nach Möglichkeit eingehalten. Eichdauer und Reaktionsverlauf betrugen etwa 20 bis 30 Minuten, Vor- und Nachperiode je 20 Minuten.

II. Methode. Dem Reaktionsgefäß (Fig. 6) wurde das Cl_2 aus einer Stahlflasche (Griesheim-Elektron) in Richtung des Pfeiles zugeleitet, seine Menge mit einem geeichten Strömungsmanometer gemessen. In der Kühlspirale *D* trifft es auf 7 bis 8 g S (sulf. puriss. krist. Merck) in Körnchen von 1 bis 3 mm³. Das flüssige Reaktionsprodukt sammelt sich in *E*.

Zu der von den Herren Aten[1]), Beckmann[2]), Klippel[3]) beobachteten Autokatalyse der SCl_2-

[1]) Ztschr. phys. Chem. **59**, 55 (1905).
[2]) Ztschr. phys. Chem. **65**, 289 (1909).
[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

Digitized by Google

Bildung fand sich schon bei der Cl_2-Einwirkung auf $[S_{rh}]$ eine Parallele: aus ihr kann man schließen, daß der S sich zuerst mit einer Schutzschicht umkleidet, deren Außenseite nur Cl_2-Molekeln oder Cl-Atome aufweist oder so zäh ist, daß sie weitere Reaktion hemmt. Bot man nämlich dem reinen [S] konzentriertes Cl_2-Gas, so blieb oft 10 bis 20 Minuten lang der Faden des Beckmannthermometers in Ruhe; dabei mußten die etwa 35 cm^3 Luft aus dem Gefäß in 3 bis 5 Minuten doch in der Hauptsache verdrängt sein. Man sah an den angeschlossenen Glaswaschflaschen mit rauchender HNO_3, daß der Cl_2-Strom offenbar ohne nennenswerten Verbrauch durch $[S_{rh}]$ das Reaktionsgefäß verließ. Enthielt aber vorher das Reaktionsgefäß eine Spur eines chlorreicheren älteren Chlorschwefels (rd. 5 mg mit 25 bis 40 Mol % „SCl_2"), so begann die Reaktion fast momentan: alles Cl_2 wurde absorbiert; schon nach wenigen Minuten, wenn eben die Luft aus dem Reaktionsgefäß verdrängt war, ging kein Gas mehr durch die HNO_3.

I. allg. verlief die Reaktion bei höherem Cl_2-Druck rascher.

III. Analyse des Chlorgases. Die Reinheit des Cl_2 vor und nach dem Versuch unterschied sich um 0,0 bis 0,2 vH.

Die geeichten Gaspipetten P_1 und P_2 (rd. 300 cm^3 (Fig. 7)) in luftgerührten Wasserbädern wurden mit Cl_2 gefüllt. P_1 diente zur Analyse vor dem Versuch. Das Gas strömte bis zum Ende des Versuchs durch Pipette P_2. Sie ergab die Chlorkonzentration beim Reaktionsende.

Das Cl_2 in den Gaspipetten wurde kurz gegen die Atmosphäre entspannt, durch CO_2 in KJ-Lösung getrieben, mit 0,2 n-$Na_2S_2O_3$ und Stärke bestimmt ($Na_2S_2O_3$ mit $K_2Cr_2O_7$ eingestellt).

IV. Analyse der Reaktionsprodukte. Chlorschwefel verliert bei offener Abfüllung Chlor. Carius-Chlorbestimmungen stimmten dabei nur selten auf etwa 0,2 bis 0,5 vH überein, wohl aber regelmäßig bei folgender Probenahme direkt aus dem Reaktionsgefäß: Es wurde nach dem Versuch in einen Wasserthermostaten von Kalorimeterendtemperatur gebracht. Die Entnahme erfolgte nach Fig. 6 bei B, indem kleine beiderseits offene, in der Mitte ausgebauchte Kapillaren (rd. 0,2 cm^3) in das Reaktionsgefäß gestellt wurden, wo sie sich langsam von selbst füllten und an den Kapillarenden schnell zugeschmolzen wurden.

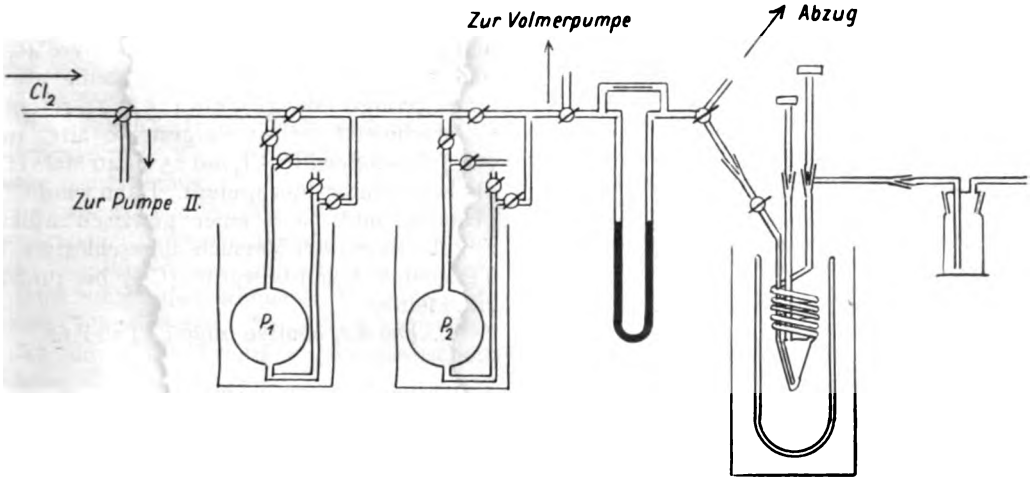


Fig. 7.

In die vorgelegte rauchende HNO_3 wurde laut Analyse auf „SO_4" so wenig Chlorschwefeldampf mitgeführt, daß dies keine Korrektion an den Wärmetönungen bedingte. S-Bestimmungen der aus dem Kalorimeter entwichenen Destillate ergaben umgerechnet 0,1 bis 0,2 g „S_2Cl_2" mit Verdampfungswärmen $<$ 10 cal auf 2000 cal Reaktionswärme und wurden deshalb nur anfänglich durchgeführt. Gleichfalls konnte der Wärmezugang vom Cl_2-Gas aus vernachlässigt werden (0 — $\pm$ 3 cal auf 2000 cal).

Das Produkt war gelbrot, mit steigendem Chlorgehalt und auch mit der Zeit dunkler (SCl_2). Ohne Chlorüberschuß ließ sich die kalorimetrische Reaktion nicht durchführen. Bestimmung eines S-Überschusses in der Lösung und S-Rückstandes daneben hätte auch die Analyse erschwert.

Die Proberöhrchen wurden unter 5 bis 10 %iger Natronlauge (oder KOH) geöffnet; dann wurde am Rückflußkühler bis zur Lösung des abgeschiedenen S gekocht (Gelbfärbung), nach Abkühlung 5 cm^3 Perhydrol zugesetzt, eine Nacht gewartet, dann noch etwas H_2O_2 zugefügt, bis zur Zerstörung des Überschusses erhitzt, mit HCl angesäuert, abfiltriert, SO_4" als $BaSO_4$ gefällt.

Zur Cl-Bestimmung wurde in einer anderen Probe die alkalische Lösung mit HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ gefällt.

Da die Cl- und S-Bestimmungen beim selben Präparat sich im Mittel bis auf 0,0 bis 0,3 vH auf 100 vH ergänzten, wurde später nur S bestimmt, Cl aus der Differenz erschlossen.

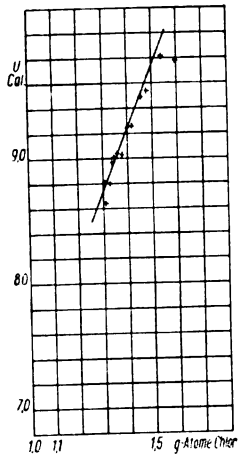
V. Die Messungsergebnisse.

Digitized by Google

Tafel 5.
Reaktionswärmen $[S_{rh}] + \{Cl_2\}$.

g $[S_{rh}]$	Produkt vH. S	Produkt vH Cl	g-Atome S	g-Atome Cl	Cal g-At. S	Temp. °C	Cl_2-Reinheit vH vor	Cl_2-Reinheit vH nach dem Versuch
7,8832	40,90	59,10	1,000	1,307	8,64	18,1	—	96,60
7,5210	40,80	59,20	1,000	1,312	8,79	17,7	99,97	100,3
7,2115	40,54	59,46	1,000	1,326	8,80	19,4	100,3	100,3
7,2156	40,90	59,10	1,000	1,307	8,81	17,5	99,27	99,53
7,2011	40,24	59,76	1,000	1,343	8,97	15,4	100,2	100,2
7,2141	40,07	59,93	1,000	1,353	9,01	15,1	99,87	99,73
7,1088	39,60	60,40	1,000	1,379	9,03	17,3	—	100,3
7,1249	40,00	60,00	1,000	1,357	9,04	18,2	99,73	99,78
7,4998	39,22	60,78	1,000	1,402	9,24	22,1	100,3	100,2
7,2080	38,98	61,02	1,000	1,416	9,26	16,2	—	99,76
6,9036	38,30	61,70	1,000	1,457	9,49	16,5	—	99,89
7,5013	37,90	62,10	1,000	1,482	9,54	22,8	99,74	99,53
7,2028	36,94	63,06	1,000	1,544	9,81	17,3	100,3	100,3
7,5028	36,16	63,84	1,000	1,597	9,78	22,7	100,0	100,0

Siehe auch Fig. 8.



$[S_{rh}] + \{Cl_2\}$.
Fig. 8.

Die verschiedene Reinheit des Cl_2 ist, wie zu erwarten, ohne Einfluß.

Die Genauigkeit der einzelnen Wärmetönungen mag etwa ± 0,1 bis 0,2 Cal betragen, nach den Schwankungen zu urteilen.

Von einer Endzusammensetzung 59 vH Cl und 41 vH S an stieg bei weiterem Cl_2-Zuleiten die Wärmetönung regelmäßig und sogar linear.

Der höchste Cl-Gehalt wurde bei einem nicht reproduzierbaren, in der Wärmetönung (9,58 Cal) herausfallendem Versuche mit 65,05 vH Cl und 34,95 vH S (t = 16,1°) gefunden, d. h. 1,683 g-Atome Cl auf 1,000 g-Atome S. (Nach Gmelin-Kraut[1]): — 6 bis — 8°: 71,67 vH Cl; bei + 20°: 67,80 vH Cl.)

Über die Bedeutung der gemessenen Zahlen kann jetzt sicher gesagt werden:

1. Keinesfalls ist im Produkt freier S übrig.

2. Jedenfalls ist vorwiegend S_2Cl_2 zugegen, außerdem jedenfalls ein Cl-Überschuß; Destillation ergibt dies.

3. Davon kann ein Teil mindestens „einfach" gelöst sein, ein anderer Teil als SCl_2 (bzw. S_2Cl_4). Letzterenfalls ist die Lösung mehr rot.

4. Wieviel anfangs entstehendes Polythionchlorid mit weiterem Chlor S_2Cl_2 oder eher partiell SCl_2 bildet, bleibt zunächst unsicher. Ersterenfalls wäre besonders hellfarbige, chlorarme Endlösung, letzterenfalls mehr rote Lösung oder normal gefärbte zu erwarten.

Sehen wir von der ungewissen Möglichkeit 4 ab, so erwarten wir bei gelben, chlorarmen Lösungen am ehesten diejenigen Wärmetönungen, die der Reaktion $2[S_{rh}] + \{Cl_2\} = S_2Cl_2$ entsprechen. Sie werden jedoch um die $\begin{cases}\text{positive}\\\text{negative}\end{cases}$ Lösungswärme von $\{Cl_2\}$ in S_2Cl_2 zu $\begin{cases}\text{groß}\\\text{klein}\end{cases}$ sein. Deshalb haben wir versucht, diese Lösungswärmen noch unabhängig zu messen. Der steigende lineare Gang der U mit wachsendem Cl-Gehalt gibt ein erstes formales Verfahren, um auf die Bildungswärme reinen S_2Cl_2 zu schließen, Extrapolation der Geraden auf Cl_2-Überschuß Null.

So findet man 7,05 bis 7,5 Cal und als einen wahrscheinlichen Wert 7,25 Cal ± 0,2 Cal, also für:

$2[S_{rh}] + \{Cl_2\} = S_2Cl_2 + 14{,}5$ Cal ± 0,4 Cal.

Diese Zahl fällt zwischen die von J. Thomsen[1]) (14,257) und von Tomlinson[2]) (14,933), und zwar innerhalb der Fehlergrenze, (Ogiers[3]) Wert 17,6 ist zu groß).

e) Lösungswärmen von $\{Cl_2\}$ in Schwefelchlorür.

I. Zur Bestimmung diente in der gleichen Apparatur wegen der niederen Lösungswärmen als Kalorimeterflüssigkeit Benzoesäureäthylester. Das Reaktionsgefäß wurde mit jeweils 16,85 g Schwefelchlorür beschickt (10 cm³ S_2Cl_2 (17°) abpipettiert und gewogen), dessen Ausgangsanalyse 46,63 vH S und 53,37 vH Cl ergab. Gleichzeitig wurde stets eine geringe Menge (etwa 5 mg) roter, aktiver Chlorschwefel (selbst dargestellte alte, rotbraune $\{Cl_2\}$-Lösungen in S_2Cl_2 mit 25 bis 40 Mol vH „SCl_2") als Katalysator hinzugefügt. Dann wurde $\{Cl_2\}$ zugelassen und nach einer gewissen willkürlichen Zugabe davon der Versuch abgeschlossen. Bei den Versuchen 5 und 6 wurde $\{Cl_2\}$ bis zur Sättigung eingeleitet.

II. Die Ergebnisse zeigen Tafel 6.

Tafel 6.
Lösungswärmen von $\{Cl_2\}$ in S_2Cl_2.

Vers.-Nr.	Endprodukt vH Cl	Endprodukt vH. S	g S_2Cl_2	g Cl-Überschuß	U Cal g-at Cl Wärmetg.	Temp. °C	Cl_2-Reinh.	Überdruck mm H_2SO_4	Farbe der Reaktionsprobe
1	58,03	41,97	16,847	1,870	4,53	17,5	100,2	175	rot
2	60,49	39,51	16,847	3,037	3,79	16,3	100,8	240	„
3	64,78	35,22	16,847	5,457	2,85	17,3	100,2	300	gelbrot
4	68,67	31,33	16,847	8,229	2,58	14,9	99,65	470	tiefrot
5	72,22	27,78	16,847	11,432	2,40	18,3	100,3	550	„
6	71,97	28,03	16,847	11,181	2,43	18,5	100,5	740	„
7	62,22	37,78	16,847	3,947	1,92	18,5	98,55	60	rot
8	61,43	38,57	16,847	3,521	4,33	15,1	100,7	440	„
9	69,27	30,73	16,847	8,718	2,27	14,8	100,5	615	„
10	69,28	30,72	16,847	8,727	2,80	18,0	100,7	480	tiefrot
11	60,54	39,46	16,847	3,061	2,24	19,1	99,47	85	hellrot
12	67,66	32,34	16,847	7,446	2,12	19,0	100,8	465	tiefrot

Trotz Katalysatorzusatzes war, wie aus Tafel 6 ersichtlich, die Reproduzierbarkeit der Lösungs-

[1]) Siehe Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl.

[1]) Siehe Ber. **15**, 3023 (1882).
[2]) Siehe Ch. News. **95**, 145 (1907).
[3]) Siehe C. R. **92**, 922 (1881).

Digitized by Google

wärmen von $\{Cl_2\}$ in S_2Cl_2 sehr gering. Dies hing kaum mit Verschiedenheiten in Druck und Reinheit des Cl_2-Gases zusammen oder nur damit, daß die Wärmetönungen klein und deshalb wenig genau sind, sondern wohl überwiegend damit, daß ziemlich unabhängig vom Endchlorgehalt von Fall zu Fall verschiedene Produkte entstanden waren. Darauf weist die Verschiedenheit der Farbe hin (s. Tafel 6). Leidlich reproduzierbar steigt die Wärmetönung mit wachsendem Chlorgehalt. Er betrug maximal 72,22 vH Cl (18,3°). Bemerkenswert ist der bedeutende Unterschied in den größten Endchlorkonzentrationen bei den Systemen $[S_{rh}] + \{Cl_2\}$ und $S_2Cl_2 + \{Cl_2\}$. Im letzteren Falle lösten sich etwa 7 vH Cl mehr. Das ist wohl auf die SCl_2-Katalyse zurückzuführen.

In den ersten 5 Versuchen steigt der aufgenommene Cl_2-Überschuß regelmäßig mit der kleinen Zunahme des Drucks von etwa 20 bis 70 mm Hg und gleichzeitig fällt die auf 1 g-Atom Cl bezogene Wärmemenge, anfangs rasch, dann langsam, dem Grenzwert 2,4 Cal zustrebend. Er liegt nicht weit von dem Ogiers[1]), der 2,9 beträgt.

In den weiteren 7 Versuchen entfällt auf die 4 höchsten Cl_2-Konzentrationen eine Wärmetönung 2,1 bis 2,4 Cal. Und die für 3,5 g Cl-Überschuß liegt der für 3,037 g Überschuß (Nr. 2) wohl innerhalb der Fehler nahe (4,33 gegen 3,79).

Versuche 7 und 11 lassen auf Alterungserscheinungen des angewandten Chlorschwefels schließen oder fallen vielleicht wegen extrem geringer Cl_2-Überdrucke ganz heraus.

Alles in allem: Die Wärmetönung für kleinere Cl-Konzentrationen entspricht wahrscheinlich der (größeren) SCl_2-Bildungswärme, während die weitere Cl_2-Auflösung unter kleinerer Wärmetönung ein höheres Chlorid liefert. Beide Vorgänge überlagern sich unter gleichzeitiger „physikalischer" Cl_2-Auflösung.

Nach J. Thomsens[2]) Untersuchungen über Lösungs- und Reaktionswärmen im System Cl-S löst sich $\{Cl_2\}$ in S_2Cl_2 langsam, „so daß die Reaktion sich nicht gut zu einer kalorimetrischen Untersuchung eignet". Bei Gegenwart eines Katalysators verlief bei unseren Versuchen die Reaktion unter quantitativer Cl_2-Absorption befriedigend schnell.

Zieht man die beiden größten Wärmetönungen (Versuche 1 und 8) allein in Rechnung, so findet man unter der Annahme, es liege hier neben S_2Cl_2 nur SCl_2 (bzw. S_2Cl_4) vor, die Wärmetönung:

$$S_2Cl_2 + \{Cl_2\} = \underset{\text{gelöst in } S_2Cl_2}{2\,SCl_2} + \begin{cases} 9{,}06 \text{ Cal}, \\ 8{,}66 \quad „ \end{cases}.$$

Da, wie wir sahen, die „physikalische" Löslichkeit des $\{Cl_2\}$ in S_2Cl_2 nur sehr klein ist — der untere Grenzwert der gemessenen Löslichkeit kann noch allenfalls als physikalische Löslichkeit angesprochen werden —, so darf die gesamte Überschuß-Cl-Menge in der Tafel 5 für U als Bildungswärme höherer Chloride aufgefaßt werden. Mindestens genähert richtig ist die Annahme, daß praktisch nur SCl_2 in S_2Cl_2 gelöst vorliege.

Lineare Extrapolation als Näherung hat vorausgesetzt, daß keine Verdünnungswärmen auftreten, wenn man SCl_2, das in S_2Cl_2 gelöst ist, von einem Überschuß aus, der 0,6 g-Atomen Cl entspricht, mit S_2Cl_2 unendlich verdünnt. Man erhält vielleicht deshalb für die Bildung von „SCl_2" (eine Mischung von SCl_2 mit S_2Cl_4) in S_2Cl_2-Lösung aus flüssigem S_2Cl_2 und $\{Cl_2\}$ eine etwas größere Zahl, als oben gefunden:

$$S_2Cl_2 + \{Cl_2\} = \underset{\text{gelöst in } S_2Cl_2}{2\,SCl_2} + 9{,}8 \text{ Cal} \pm 0{,}4 \text{ Cal}.$$

Diese unabhängigen Messungen bestätigen aber doch immerhin die oben gefundene Bildungswärme des SCl_2 innerhalb ihrer Fehlergrenze. Die Definiertheitsfehler der Lösungswärmen sind offenbar groß. Die Reproduzierbarkeit war, wie hier stets der Fall ist, schlecht.

Immerhin ist es nach den Zahlen der Tafel 6 zweifellos, daß die ersten Cl_2-Mengen mit weit größerer Wärmetönung, mit rd. 4 bis 4,5 Cal, also wohl zu einer stabileren, die weiteren Cl_2-Mengen aber mit einer Wärmetönung von 2 bis 2,4 Cal, also mit einer viel kleineren Wärmetönung, und demgemäß wohl auch zu einer weniger stabilen Verbindung gelöst werden. Man kann da an SCl_4 und an noch andere Verbindungen denken.

Man kann natürlich auch statt dessen annehmen, daß SCl_2 in verdünnter S_2Cl_2 Lösung sich mit großer Wärmetönung bilde, weil seine Verdünnungswärme positiv und groß wäre. Jedoch will das nicht einleuchten, denn die Verdünnungswärmen sollten doch wahrscheinlicher negativ sein. Und vollends sollte man erwarten, daß SCl_2 in verdünnteren Lösungen als solches, in konzentrierteren aber z. T. als S_2Cl_4 vorläge. Und es ist doch wohl auch wahrscheinlich, daß der Zerfall des letzteren Dimeren ins Monomere endothermisch sei. Alles in allem bleibt also die chemische Deutung mit zersetzlicheren höheren Chloriden als SCl_2 neben ihm wahrscheinlicher.

Extrapolierte man auf dem Cl_2-Überschuß O, so bekäme man kurz vorher den Grenzwert, der der wahren SCl_2-Bildungswärme allein zukommen könnte, und er wäre rd. 10 Cal, also in Übereinstimmung mit den oben gefundenen 9,8 Cal.

Rechnet man die kleinen Wärmetönungen auf SCl_4, so erhält man:

$$S_2Cl_2 + 3\{Cl_2\} = \underset{\substack{\text{gelöst in } S_2Cl_2\text{-} \\ SCl_2\text{-Mischung}}}{2\,SCl_4} + 12 \text{ bis } 14 \text{ Cal}.$$

Unter Annahmen über die Mischungs- und Verdampfungswärmen kann man jetzt prüfen, ob diese für SCl_2 und SCl_4 abgeschätzten Wärmetönungen mit den Erfahrungen über die Gleichgewichte dieser Verbindungen im Gaszustand in Einklang zu bringen sind; s. Nr. 12, S. 133ff.

[1]) Compt. Rend. 92 (2), 922 (1881).
[2]) Thermochem. Untersuchungen II. 308; Ber. 15, 3023 (1882).

Digitized by Google

An allen diesen Wärmetönungen macht die geringe „physikalische" Cl_2-Löslichkeit nur eine Korrektion von etwa 100 cal aus, was also längst in die Fehler fällt.

4. Beiträge zur Kinetik der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Schwefel in S_2Cl_2.

(M. Trautz und H. Klippel.)

Vorversuche mit $[S_{rh}]$-Lösungen in CCl_4 waren ohne Nutzen, da sich zu wenig $[S_{rh}]$ löst. Die Lösungen in S_2Cl_2, das wie der S vor Licht geschützt aufbewahrt war, verhielten sich gegen Chlor gleich, einerlei ob sie frisch oder durch 10stündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 137° etwas gedunkelt waren.

Sie sind durch Einwägen von $[S_{rh}]$ in S_2Cl_2 dargestellt in dem (Fig. 5) beschriebenen Apparat aufbewahrt worden, und wurden daraus in den Apparat (Fig. 3) eingefüllt, der ebenso wie bei reinem $S_2Cl_2 + Cl_2$ bedient und angeordnet wurde.

Analytisch liegt hier anfangs wohl sicher eine Lösung von Polythionchloriden in S_2Cl_2 vor, wie weit auch noch von S, bleibt zweifelhaft; Chlorabsorption senkt die Konzentration der Polythionchloride allenfalls praktisch auf Null, worauf sich Chlor im entstandenen S_2Cl_2 auflöst. Bei ausreichender Chlormenge wird voraussichtlich praktisch und so gut wie quantitativ nur S_2Cl_2 gebildet, bis Chlor im Überschuß ist. Dann kommt SCl_2 usf.

Die Versuchstemperaturen 29 bis 34° waren auf 0,1 bis 0,2° konstant, was erst 1 vT Fehler ausmachen konnte. Die Kapillaren waren weit genug, um die Nachlieferung des Cl_2 ohne Hindernis zu gestatten.

Die Ergebnisse zeigten nichts von den bei Cl_2-Überschüssen beobachteten Störungen und waren folgende:

Die Chloraufnahme geht meßbar langsam; auch bei den höchsten Konzentrationen ist sie nach 25′ zu Ende, ohne Temperaturkoeffizient innerhalb der 2 bis 3° Temperaturbereich.

Unter Annahme der bloßen Reaktion $S_2 + Cl_2 = S_2Cl_2$ ließen sich Geschwindigkeitskonstante berechnen.

Ungenau waren darin folgende Größen:

1. Die Zahl der vom S verbrauchten Cl_2-Molzahl = Bruttoverbrauch minus „physikalisch gelöstes" Cl_2. Da letzterer Vorgang nicht dem Verteilungssatz gehorcht, ist auch

2. die Cl_2-Konzentration in der Lösung ungenau. Daß „Cl_2" allein vorläge, ist Annahme; daß das Volumen der Flüssigkeit konstant bleibe, Näherung.

3. Die S_2-Konzentration in der Lösung unterliegt ähnlichen Bedenken.

Die Konstanten lagen einander allgemein recht nahe, nur die höchste und die niedersten Konzentrationen gaben höhere Zahlen. Die Anfangskonzentration des S beeinflußte die Konstanten nicht; sie stiegen gegen Ende des Umsatzes. Die Zahlwerte in $min^{-1}.mm\,Hg^{-1}$ betrugen etwa 2 bis 4.10^4. Ihre Konstanz ist zwischen Anfangskonzentrationen von 9,2 bis 17,3 vH Schwefel befriedigend. Cl_2 reagiert danach in erster Ordnung mit $S_2(S_2Cl_2)_n$ ebenfalls zur ersten Ordnung. Vielleicht ist n Null, vielleicht auch liegen mehrere Solvate bis zu erheblichen Zahlenwerten des n vor.

5. Das p-T-Diagramm für Chlorschwefel; Dampfdruckkurve.

(M. Trautz, A. Rick, H. Acker.)

Mit der dynamischen Methode wurden die Siedepunkte von fertigem S_2Cl_2 (49,8 At.-Proz. Cl) gemessen mit der früher (Ztschr. Elektrochem. 272, [1908], Trautz und v. Dechend) benützten Anordnung und Arbeitsweise.

Etwa 100 g S_2Cl_2 wurden im Luftbad, dessen Temperatur jeweils etwa 20° über der betreffenden Siedetemperatur lag, zum Sieden erhitzt. Am Meßthermometer lag für Temperaturen unter 100° ein Fadenthermometer (Gefäß in 1/3 der Höhe des herausragenden Fadens). Zur Prüfung der Korrektion wurde zuerst die Dampfdruckkurve von Wasser aufgenommen. Über 100° diente ein Thermometer mit 16 cm langem Gefäß, das ganz im Dampf hing. Vergleich mit der Wasserdampfkurve zeigte, daß hier Temperaturkorrektionen sich erübrigten. Im ganzen betrug der Fehler am Druck 1 bis 4 vT.

Tafel 7 (Acker).
Angewandte Menge: 127 g.

Temperatur	mm
55,57	44,1
58,08	48,6
60,41	54,6
62,83	60,6
64,03	64,1
65,25	67,4
66,42	71,5
67,79	74,9
69,21	79,0
70,02	82,0
70,92	85,1
71,53	87,6
73,05	92,7
73,96	96,4
74,87	99,0
76,50	105,5
78,03	111,1
78,63	113,5
79,14	115,4
79,84	120,4
80,45	123,9
81,69	129,4
82,30	132,1
83,00	135,3
83,52	138,3
84,22	142,8
84,84	146,1
85,76	150,7
86,57	155,0
88,71	167,2
89,84	176,5
91,26	183,6
92,91	195,9
94,24	205,0
94,96	211,3
95,46	216,4
96,47	223,4
97,32	228,1
100,69	259,3

Tafel 8 (Acker).
Angewandte Menge: 100 g.

Temperatur	mm
45,39	25,0
48,93	29,6
52,75	36,6
64,09	64,1
65,50	67,9
67,94	75,9
69,95	81,8
72,08	90,1
75,15	101,7
77,79	114,1
79,73	123,0
82,28	135,0
85,02	150,6
88,39	171,3
90,83	186,5
93,89	207,9
96,65	228,0

Digitized by Google

Beim längeren Sieden über 100°, nie unter 100°, färbt sich das S_2Cl_2 oft plötzlich rot, wobei der Siedepunkt sofort sinkt (offenbar SCl_2-Bildung).

In den vorstehenden Tabellen 7 und 8 und den folgenden 9 bis 12 sind die Drucke auf 0° reduziert (Versuche von H. Acker).

Tafel 9 (Acker).

Angewandte Menge: 105 g.

Temperatur	mm
37,65	17,1
40,00	19,5
45,08	24,8
50,60	32,7
53,35	38,4
55,56	43,1
59,00	49,7
62,22	58,6
65,47	67,2
67,39	74,3
70,54	84,3
72,47	91,2
76,22	106,6
78,04	114,3
80,68	127,9
82,63	136,4
84,38	144,3
88,24	166,3
89,65	176,5
91,17	185,7
92,09	192,1
93,12	198,1
93,94	205 8
95,06	213,0
96,19	221,3
97,11	228,1
98,23	236,9
98,94	243,4
100,56	254,5
101,1	259,8
102,33	272,2

Tafel 10 (Acker).

Angewandte Menge: 103 g.

Temperatur	mm
100,0	252,8
101,6	264,8
103,7	283,3
106,3	310,1
108,2	325,5
110,5	350,0
112,1	367,4
114,8	402,3
116,3	415,9
118,1	444,9
120,0	457,9
121,6	472,9
123,2	495,0
125,5	534,2
127,5	556,7
129,1	586,9
131,6	632,0
132,5	651,7
134,3	699,9
136,2	757,3

Tafel 11 (Acker).

Angewandte Menge: 109 g.

Temperatur	mm
102,4	267,9
104,0	283,6
106,0	306,9
107,2	316,6
108,3	326,5
110,7	352,1
111,5	360,0
112,5	373,1
114,9	398,1
116,3	413,0
118,1	432,3
120,4	461,0
123,1	480,1
124,5	515,8
126,1	542,1
128,3	573,8
130,7	617,5
132,5	652,5
134,2	691,4
136,4	757,5

Tafel 12 (Acker).

Angewandte Menge: 107 g.

Temperatur	mm
100,5	254,5
103,7	276,8
105,2	293,7
107,1	311,9
110,0	339,7
112,3	364,9
114,3	387,5
115,9	409,6
117,0	419,1
119,3	447,5
120,7	462,9
122,6	487,0
124,0	510,5
125,7	529,3
127,1	556,3
129,7	609,1
130,3	617,6
132,1	647,8
134,1	688,4
136,5	758,1

Tafel 13 (Rick).

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
63,3	62,0	114,0	398,1
65,2	66,5	120,7	472,0
69,7	79,6	121,6	489,0
72,7	91,1	122,8	498,6
81,8	126,1	123,2	516,7
87,7	161,1	125,5	547,9
88,0	161,9	125,6	548,3
99,3	242,2	127,6	573,9
104,6	289,3	128,3	591,1
108,1	325,3	130,0	622,2
112,2	370,1	131,8	680,0

Nach der früher viel benutzten Gleichung (zwecks Vergleichung):

$$\log p = -\frac{L_0}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}75 \log T + \text{konst.}$$

berechnet sich L_0 zu 8,5 Cal, als Mittel aus 19 Zahlen. Siehe auch Fig. 9.

Verdampfungswärmen im System S-Cl.

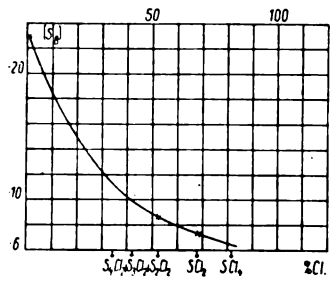


Fig. 9.

Es war interessant auch hier mit frisch dargestelltem S_2Cl_2 zu vergleichen.

Der Dampfdruck-Kolben wurde mit Schwefel beschickt, eine genau entsprechende Menge Cl_2 darauf kondensiert bei — 75°, im luftfreien Apparat. Licht wurde ferngehalten. Am nächsten Tag ließ man den Kolbeninhalt aufsieden, nahm die Analysenprobe und begann mit der Aufnahme der Dampfdruckkurve. Alle 2 bis 3 weiteren Stunden wurden ebenfal's Proben genommen. Die Dampfdrucke sind bei steigender und bei fallender Temperatur aufgenommen worden. Reproduktion gelang innerhalb 2 bis 3 mm und 0,2° (Versuche von A. Rick).

Bis etwa 100° ergaben sich dieselben Zahlen, die H. Acker gefunden hatte. Bei höheren Temperaturen stieg der Dampfdruck des frisch dargestellten S_2Cl_2 steiler an, der Unterschied betrug bei 132° 20 mm. Die Zusammensetzung lag zwischen 47,6 bis 48,1 Gew.-Proz. S statt 47,5 vH, wie die Formel verlangt. Der Chlorgehalt war also etwas höher als bei Herrn Acker. Obschon nun ein Zerfall unter Cl-Verlust auch hier an den Analysen mit der Zeit zu verfolgen war, so trat doch nie Umschlagen in Farbe oder Dampfdruck wie dort auf.

Der extrapolierte Siedepunkt liegt recht genau auf der Höhe, die aus Hrn. Atens Tafel (Ztschr.

Digitized by Google

physikal. Chem. **54**, 71 (1906)) für einige Tage alte Flüssigkeiten folgt (135,5°), aber etwas tiefer, als der Siedepunkt sonst für S_2Cl_2 angegeben zu werden pflegt. Vielleicht weist diese Abweichung auf träge sich einstellende Gleichgewichte in der Flüssigkeit hin; sie ist aber kleiner als die Schwankungen der in der Literatur angeführten Zahlen.

Die mit allen Korrektionen versehenen Temperaturen und Dampfdrucke zeigt die Tafel 13.

6. Dampfdrucke von Schwefel-Lösungen in S_2Cl_2; p-x-Diagramm.

(M. Trautz und A. Rick.)

Die Messungen erfolgten ebenso wie unter 5.

Schwefel wurde in gewogenen, analysierten Chlorschwefel eingewogen. Die Lösungen dienten teils nur einmal mit geringer S-Konzentration zu Messungen, teils wurde der Dampfdruck nach Zugabe weiterer S-Mengen erneut gemessen. Schon erhitzt gewesene Flüssigkeiten nächsten Tags nochmals benutzen zu wollen, wurde vermieden; denn der Dampfdruck ändert sich dabei in unübersehbarer Weise.

Die reduzierten Zahlen zeigt die folgende Tafel 14.

Dampfdrucke von Schwefellösungen in Chlorschwefel.

Lösung 2.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
64,5	63,2	85,1	147,6
66,2	66,0	114,7	383,5
81,9	133,6	115,2	390,0
82,5	135,9	121,5	493,1
83,5	139,6	121,7	497,7
84,3	143,1		

Schwefelgehalt: 48,89 At.-Proz.
Kurve 2, Fig 10.

Dampfdrucke von Schwefel-Chlorschwefellösungen.

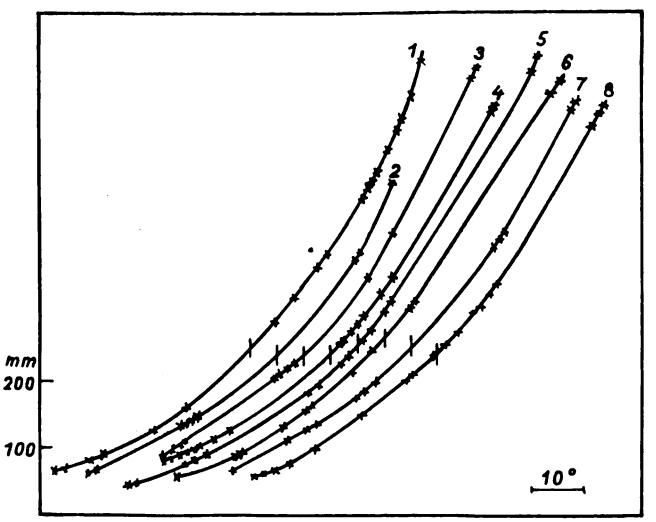


Fig. 10.

Lösung 3.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
73,7	90,2	98,6	232,6
75,3	95,9	112,1	358,7
75,7	103,6	116,8	422,8
76,8	104,2	131,6	656,0
77,6	112,9	131,7	664,0
94,8	207,5	132,2	670,0
95,6	212,1	132,3	674,6
96,8	219,9		

Schwefelgehalt der Flüssigkeit 49,65 At.-Proz.
Kurve 3, Fig. 10.

Lösung 4.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
69,0	79,8	103,7	274,8
70,4	84,1	104,9	285,6
72,3	90,6	106,3	299,6
73,6	95,1	109,1	334,1
74,8	99,7	111,6	355,5
76,1	104,9	111,9	359,1
78,5	114,9	130,2	606,6
81,2	128,0	130,5	610,4
101,7	258,4	130,7	613,6
102,2	262,5		

Schwefelgehalt 50,92 At.-Proz.
Kurve 4, Fig. 10.

Lösung 5.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
57,2	46,0	98,5	241,0
58,7	47,5	101,1	262,9
67,9	75,1	102,6	277,8
69,7	83,0	104,7	304,6
70,5	83,9	105,8	316,6
71,6	96,4	106,3	321,0
90,7	186,0	132,8	663,4
92,8	196,0	133,9	688,9
97,2	230,0		

Schwefelgehalt 54,22 At.-Proz.
Kurve 5, Fig. 10.

Lösung 6.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
61,1	57,4	93,9	212,4
72,6	91,6	97,6	250,4
72,4	91,7	104,5	311,9
72,9	92,8	105,8	319,2
81,0	137,2	130,8	633,9
85,3	157,7	132,5	644,5
86,2	161,0	132,9	647,2

Schwefelgehalt 57,80 At.-Proz.
Kurve 6, Fig. 10.

Lösung 7.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
66,6	66,2	93,4	200,0
76,9	117,8	115,3	400,7
80,4	130,4	117,2	412,3
82,0	137,7	118,0	421,2
86,5	159,5	130,0	609,6
89,7	177,6	131,2	620,0
91,3	187,1		

Schwefelgehalt 57,38 At.-Proz.
Kurve 7, Fig. 10.

Digitized by Google

Lösung 8.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
61,0	46,7	73,5	97,1
60,9	45,0	115,3	394,7
61,3	50,7	116,4	404,7
61,9	58,2	117,2	412,7
69,0	84,5		

Schwefelgehalt 59,33 At.-Proz.

Lösung 9.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
65,5	55,7	99,4	241,3
63,7	54,1	101,3	257,0
64,0	54,2	103,8	277,2
67,4	58,1	106,6	304,8
69,8	68,0	108,0	313,7
72,6	78,4	110,0	331,7
77,1	99,6	111,3	346,2
86,1	151,0	129,1	581,1
94,2	203,1	130,2	599,6
95,6	213,0	131,6	614,2

Schwefelgehalt 71,90 At.-Proz.
Kurve 8, Fig. 10.

Die Temperaturen sind um je 5° gegeneinander verschoben. Die 100° Ordinate ist jeweils als Fixpunkt eingezeichnet.

Schwefelgehalt der Lösungen.

1. frisch bereiteter S_2Cl_2 50 At.-Proz. S
2. 48,89 At.-Proz. S
3. 49,65 „ „ S
4. 50,92 „ „ S
5. 54,22 „ „ S
6. 57,80 „ „ S
7. 57,38 „ „ S
8. 71,90 „ „ S.

Bemerkenswert ist, daß der Dampfdruck von S_2Cl_2 bei niederen Temperaturen durch Zusatz von S bis nahe an 72 At.-Proz. S kaum erniedrigt wird, um erst bei höheren Temperaturen (s. a. Aten l. c. S. 73, Kurve 3) erheblich unter den des reinen S_2Cl_2 zu sinken. Bei höheren S-Konzentrationen flacht sich also die Dampfdruckkurve ab; die Dampfdrucke in der Gegend von 100° bleiben noch fast unverändert.

Da die Aufspaltung von Schwefel in S_2Cl_2 bei hohen Verdünnungen fast bis zu Atomen geht (in konzentrierten Lösungen aber nur bis etwa S 2,78), so bleibt wohl nur die Möglichkeit, daß auch S_2Cl entsteht, und der gemessene Druck also noch merklich von diesem jedenfalls flüchtigeren Dampf stammt.

Die sog. Aufspaltung zu Atomen kann nämlich auch anders gedeutet werden; $S_2Cl_2 + S_2 = 2\,S_2Cl$ liefert bei Aufspaltung des gelösten Schwefels nur zu S_2 dennoch doppelt so viel Molekeln, weil jeweils 1 Molekel S_2Cl_2 „zu gelöstem Stoff degradiert“ wird, indem sie ebenfalls S_2Cl liefert. Es ist keineswegs unwahrscheinlich, daß diese Reaktion für die mehrfach beobachtete Aufspaltung des $[S_{rh}]$ bis zu „Atomen“, wie auch für eine Reihe anderer Erscheinungen maßgebend ist. S. a. w. u.

Und wahrscheinlich ist die Umsetzung gelösten Stoffs mit Lösungsmittel (also nicht etwa Solvatation) in allen den Fällen eine Möglichkeit, die zu beachten ist, wo die betreffende Umsetzung keines großen Energieaufwands bedarf, also das Lösungsmittel hinreichend angreifbar ist. Läßt man die Möglichkeit unbeachtet, so wird man leicht auf Zerfall des gelösten Stoffs schließen, und es mag sein, daß manche Angabe über Molgewichte dadurch entstellt ist.

Daß sehr große, vielleicht kolloide Schwefelmolekeln die Depression so klein machen, ist wegen des Aussehens der Lösungen wenig wahrscheinlich.

Angaben über die Molekulargröße des gelösten S machen die Herren Orndorf und Terasse[1]); sie fanden eine Aufspaltung des $[S_8]$ in siedendem S_2Cl_2 bis zu Molekülen S_2.

Nach Beckmann und Geib[2]) geht die $[S_8]$-Aufspaltung in siedendem S_2Cl_2 weiter. In verdünnteren Lösungen (0,1 bis 0,4 g auf rd. 30 g S_2Cl_2) ergab sich als Molekulargewicht 33 bis 41, also rd. S_1. Höhere Konzentrationen (0,3 bis 2,4 g S auf 28 g S_2Cl_2) lieferten Molekulargewichte 43,6 bis 89,0, also im Maximalfall etwa S_3. Spätere Versuche Beckmanns ((2) S. 329) mit in S_2Cl_2 gelöster S-Milch bei −85° (0,23 und 0,24 g S gelöst in 25,3 g S_2Cl_2) zeigten ein mittleres Molekulargewicht 263,5, d. h. etwa S_8.

Zum Vergleich werden auch die S-S_2Cl_2- und S_2Cl_2-Dampfdruckmessungen Herrn Ricks[3]) und Herrn Ackers[4]) herangezogen, ihre Ergebnisse ausgleichend graphisch aufgezeichnet und aus den erhaltenen Kurven, unter Voraussetzung der Gültigkeit des osmotischen Gesetzes auch für die höheren S-Konzentrationen, das mittlere Molekulargewicht des gelösten S ermittelt. Trotz der nur mäßigen Genauigkeit eines solchen Verfahrens stimmen die so berechneten Molekulargewichte des gelösten S in S_2Cl_2, wenigstens bis zu mittleren S-Konzentrationen größenordnungsweise mit Herrn Beckmanns Befunden überein.

Bei den kleinsten S-Konzentrationen in S_2Cl_2 (Lösung 4, Rick) mit 50,92 At.-Proz. Gesamt-S findet man Molekulargewichte 53 bis 109, entsprechend etwa S_2 bis S_3. Bei mittleren Konzentrationen (54,22 und 57,80 At-Proz. Gesamt-S; Lösungen 5 und 6, Rick) fand sich durchschnittlich eine, wenn auch nur kleine (und daher vielleicht noch in die Fehler fallende) Dampfdruckerhöhung. S-Lösungen 7 und 9 (Rick) mit 57,38 und 71,90 At.-Proz. Gesamt-S zeigten Dampfdruckdepressionen, die — dürfte man noch so rechnen — Molekulargewichten S = 330 bis 1000 (Lösung 7) und etwa S_{70} (Lösung 9) entsprächen. Lösung 8 (Rick) war wegen ungenügender Zahl von Be-

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 173 (1896).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 51, 105 (1906).
[3]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.
[4]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.

Digitized by Google

obachtungspunkten zur Molekulargewichtsberechnung unbrauchbar.

Bei den niedersten S-Konzentrationen kann sich zum Teil S_1 an S_2Cl_2 zu S_3Cl_2 anlagern, daneben aber S_2Cl mit merklichem Eigendampfdruck entstehen, so daß keine Dampfdruckänderung bemerkbar ist, also scheinbar nur der Dampfdruck „reinen S_2Cl_2" gemessen wird. Bei größeren S-Konzentrationen tritt geringere S_8-Aufspaltung ein, so daß die Dampfdruckdepression klein bleiben kann. Herrn Ricks Messungen ergaben in einem Bereich sogar Dampfdruckerhöhung. Dies deutet, wenn es nicht in die Fehler fällt, auf Überkompensation der Depression durch größeren Teildampfdruck neu entstandenen Polythionchlorids „S_2Cl"; schon Rose[1]) fand als höchste S-Konzentration etwa 2 Atome S auf 1 Atom Cl (66,74 vH Gesamt-S). Bei den ganz großen S-Konzentrationen wird S_2Cl dimer sein; bei höheren Temperaturen wird der S in der Hauptsache zu Verbindungen (z. B. S_3Cl_2) gelöst sein, die weit weniger flüchtig sind als S_2Cl_2, so daß wieder Dampfdruckerniedrigung eintritt.

7. Lösungswärmen von $[S_{rh}]$ in S_2Cl_2.

Die Lösungswärmen von [S] in S_2Cl_2 ließen definiertere Verhältnisse erwarten, weil bekanntlich bei S-Überschüssen die Zeiterscheinungen der Lösungen mit Cl_2-Überschüssen fehlen, sofern man nicht bis zur Sättigung geht.

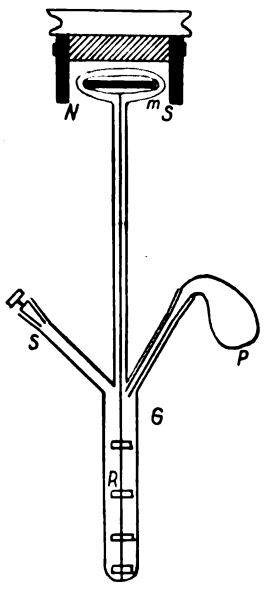


Fig. 11.

a) Zur Bestimmung der Lösungswärmen von $[S_{rh}]$ in S_2Cl_2 diente ein allseits geschlossenes Glasgefäß *G* (rund 50cm³ Inhalt) mit Elektromagnetrührer (Fig. 11). Der rotierende Elektromagnet *N-S* dreht den mit dem kleinen, nochmals von Glas umschlossenen Stabmagneten *m* verbundenen Glasrührer *R*. Durch den Schliff *S* wird eine abgewogene Menge feingepulverten Schwefels eingefüllt und mittels des Fallschliffs *P* bei Reaktionsbeginn eine abpipettierte und gewogene Menge Schwefelchlorür (46,63 vH S; 53,37 vH Cl; unfraktioniert, Merck) zugegeben, worin er sich stets hellgelb löst.

b) Die Ergebnisse enthält Taf. 15 (siehe nächste Spalte).

Die maximale, noch rasch genug erreichbare Gesamt-S-Konzentration betrug bei 12 bis 13° nur 55,62 vH im Endprodukt.

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chemie I. 2. 190 (7. Aufl.).

Tafel 15.

„Lösungswärmen" von $[S_{rh}]$ in „S_2Cl_2" (34,55 g).

S zur Lösung gebracht	Konzentr. S in „S_2Cl_2" vH	Molproz. „S_2Cl_2"	Temp. °C	gemessene Wärmetong. cal	Mittel cal
4,00	9,8	41,22	13,3	− 45,6	− 46
4,00			13,4	− 46,0	
5,00	12,6	53,20	12,9	− 54,3	− 57
5,00			12,9	− 58,3	
5,00			12,0	− 59,3	
6,00	15,5	65,19	12,6	− 58,8	− 67,3
6,00			12,7	− 72,4	
6,00			12,3	− 71,0	
7,00	18,3	77,19	12,9	− 75,6	− 76,5
7,00			12,3	− 77,3	

Zur Berechnung des Wärmeinhalts des zufließenden S_2Cl_2 diente der Mittelwert aus Ogiers (0,220) und Regnaults Angaben (0,204) für die spezifische Wärme von S_2Cl_2. Die Korrektion betrug durchschnittlich 3 bis 6 cal.

Vom Mehrgehalt an Cl (0,86 vH) wurde angenommen, daß er mit S exothermisch S_2Cl_2 bilde.

Tafel 16.

Molare „Lösungswärme" von 2 $[S_{rh}]$ in reinem S_2Cl_2 (0,2517 Mol); Überschuß-Cl 0,0099 Mol.

Q_{gem} cal	$(Q - y \cdot 11300)$ cal (phys. gel. Cl_2)	$(Q - y \cdot 5500)$ cal (Cl_2 als SCl_2)	$Z = S_{gem} - y$	Q_2 Cal phys. gel. Cl_2	Q_2 Cal Cl_2 als SCl_2
− 46	− 159	− 101	0,0526	− 3,02	− 1,92
− 57	− 170	− 112	0,0682	− 2,49	− 1,64
− 67,3	− 180,3	− 122,3	0,0838	− 2,15	− 1,46
− 76,5	− 189,5	− 131,5	0,0995	− 1,905	− 1,32

Nach J. Thomsen[1]) — 1.66 Cal.

Mit wachsender S-Konzentration nimmt die Lösungswärme von $[S_{rh}]$ in S_2Cl_2 ab, voraussichtlich, weil in verdünnteren Lösungen S in kleineren Molekeln erscheint. Auch die Cl_2-Lösungswärme sank bei höheren Cl_2-Konzentrationen.

Unsere Zahlen stimmen mit denen von J. Thomsen recht gut; er schreibt: „Die Wärmetönung ($[S_{rh}] + \{Cl_2\}$) steigt nach und nach in dem Maße, wie der ungelöste S verschwindet. Es wird dies durch die negative Lösungswärme des S (in S_2Cl_2) verursacht, die für 1 Atom S etwa − 830 cal betragen würde, wenn die Lösungen in jeder Beziehung vergleichbar wären." Wahrscheinlich ist das Überschuß-Cl als SCl_2 gelöst; dann liegt Thomsens Zahl gerade bei unserem Mittelwert.

Auch mit Herrn Atens[2]) bzw. Aronsteins und Meihuizens[3]) Beobachtungen stimmen die unsrigen überein; denn bei 6 oder 7 g S auf 34,55 g S_2Cl_2 schied sich nach einigen Stunden

[1]) Thermochem. Untersuch. II, 308, Ber. **15**, 3023 (1882).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **54**, 55 (1905).
[3]) Versl. Akad. Amsterdam 1898.

Digitized by Google

wieder etwas aus der Lösung ab, um sich nach einigen Tagen von selbst wieder zu lösen.

Wahrscheinlich ist der größte Teil des S als Polythionchlorid gelöst; in verdünnten Lösungen nieder-molekular, in den konzentrierteren höher-molekular (bezügl. S).

8. Spezifische Wärmen im System Cl-S.

a) Zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Chlorschwefel und $\{Cl_2\}$- sowie $[S_{rh}]$-Lösungen in ihm benützten wir die gleiche Anordnung wie für die Lösungswärmen von $[S_{rh}]$ in S_2Cl_2. Nur war jetzt das Volumen mit etwa 500 cm^3 bemessen.

Zunächst wurde die spezifische Wärme von 433,6 g Chlorschwefel (44,89 vH S, 55,11 vH Cl, nicht rektifiziert; Merck) gemessen, hierauf nacheinander abgewogene S-Mengen gelöst und davon die spezifischen Wärmen bestimmt.

Trockenes $\{Cl_2\}$ in einer starkwandigen Flasche in eine andere Probe (511,6 g Chlorschwefel) desselben Merckschen Präparates eingeleitet, wurde von der Flüssigkeit unter beträchtlicher Erwärmung und Übergang von Gelb in Tiefrot absorbiert (SCl_2- bzw. S_2Cl_4-Bildung). Das Reaktionsprodukt enthielt 57,36 vH Cl. Auch von ihm wurde die spezifische Wärme bestimmt.

Leiteten wir nochmals etwa ebensoviel $\{Cl_2\}$ ein, so wurde es noch tiefer rot (Gesamt-Cl-Gehalt am Ende etwa 60 bis 62 vH). Das Reaktionsgefäß platzte jedoch, obschon nur diffuse Helligkeit herrschte, unter plötzlicher Gasentwicklung. Schon R. F. Marchand[1]) berichtet von Spaltung des SCl_2 durch Licht. Ob sie hier vorlag, ist ungewiß.

Tafel 17 und Fig. 12 zeigen die Ergebnisse.

b) Tafel 17.

Spezifische Wärme von $\{Cl_2\}$- und $[S_{rh}]$-Lösungen in S_2Cl_2.

vH S	vH Cl	spez. Wärme	mittlere spez. Wärme	Temp. °C
42,64	57,36	0,202	0,208	21,8
42,64	57,36	0,214		20,9
44,89	55,11	0,220	0,219	22,3
44,89	55,11	0,218		21,5
47,20	52,80	0,214	0,219	21,1
47,20	52,80	0,224		23,1
49,33	50,67	0,240	0,226	22,6
49,33	50,67	0,212		21,5
51,29	48,71	0,251		25,2
51,29	48,71	0,239	0,245	23,5
51,29	48,71	0,246		24,5

Ogier[2]) fand für die spezifische Wärme von S_2Cl_2 zwischen $+12^0$ und $+70^0$: 0,220; Regnault gibt zwischen $+5^0$ und $+20^0$ 0,204 an. Wir finden $0{,}22 \pm 2.8$ vH bei 22^0. (Fig. 12.)

[1]) Journ. prakt. Chem. **22**, 50 (1841).
[2]) C. R. **92**, (2) 922 (1881).

9. x_g-x_{fl}-Diagramm und Polythionchloridnachweis.

(M. Trautz und H. Acker.)

Um die Abhängigkeit der Dampfzusammensetzung x_g von der der Flüssigkeit x_{fl} im System S-Cl zu untersuchen, wurde der aus ihr entstehende Dampf mit N_2 in ein mit Toluol-CO_2 auf -80^0 gekühltes Gefäß getrieben und analysiert. So kann man prüfen, ob etwa innerhalb gewisser nicht zu enger x_{fl}-T-Bereiche praktisch identischer Dampf einer stöchiometrischen Zusammensetzung erhalten wird.

Spezifische Wärmen im System Cl-S.

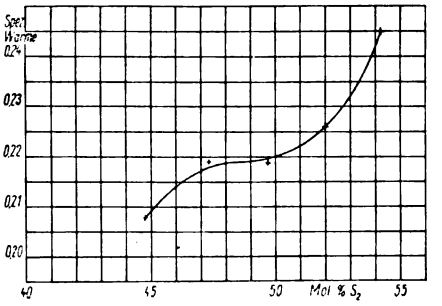


Fig. 12.

Außerdem schließt man aus der von N_2 mitgenommenen Molzahl unter Annahmen über die Molgewichte des Dampfs auf den Dampfdruck der Flüssigkeit. Hängt die Zusammensetzung des Destillats von der Strömungsgeschwindigkeit ab, so ging der N_2 zu rasch durch, so daß das Gleichgewicht nicht nachkam.

Es ist wenig Dampf (8 bis 10 g) aus viel Flüssigkeit (250 g) zu destillieren. Geht bei einer so tiefen Temperatur, daß Schwefel infolge niederen Dampfdrucks nicht merklich als solcher destillieren kann, aus einer S-Cl-Mischung mehr S mit, als S_2Cl_2 entspricht, so ist Polythionchlorid-Dampf scharf nachgewiesen. Deshalb sind diese Messungen von uns gemacht worden.

Tatsächlich liefern die vorliegenden Untersuchungen die ersten sicheren Beweisstücke für die Existenz, und zwar sogar im Dampfzustand, von Polythionchloriden.

Den Apparat zeigt Fig. 13. In ihm wurde Chlor aus Stahlflasche verflüssigt und die S-Cl-Mischungen hergestellt.

125,4 g Cl_2 verflüssigten sich im gekühlten (-79^0), leergepumpten U-Rohr (spez. Gewicht 1,6002). Um das ausgewogene U-Rohr vollkommen und genau zu füllen, wurde der untere Chlorzufluß abgedreht und durch die Bohrung des Hahns *a* eine Kapillarpipette eingeführt, die durch Gummischlauch mit *I* verbunden war.

War das Manometer *M* mit dem S-beschickten Reaktionsgefäß *A* verbunden, und die Öffnung am Kapillarrohr *h* geschlossen, so wurde der ganze Apparat auf Wasserstrahlvakuum ausgepumpt, das Bad von *A* über 100^0 erwärmt und Verbindung mit dem Cl-Kondensationsgefäß hergestellt. Der Tropfenzähler zeigte sofort den Chlorstrom an, das Steigen des Manometers, daß der S nur langsam reagierte.

Digitized by Google

Tafel 18.
(Die Einzelwerte der Doppelbestimmungen sind angeführt.)

Vers.-Nr.	Flüssigkeits-zusammensetzung At.-Proz. S		Dampf-zusammensetzung At.-Proz. S		Dichte der Flüssigkeit bei 0°		Dichte des Dampfes bei 0°		Dest.-Dauer	Temperatur °	Man. mm	Gew. des Dest.-Prod. g	Dampfdruck mm ber. a. S_3Cl_2	Dampfdruck mm ber. a. $S_8+S_2Cl_2$	Dampfdruck mm berechnet auf $S_4Cl_2+S_2Cl_2$
4	64,82	64,98	51,99	52,03	1,7752	1,7752	1,7060	1,7065	49′ 24″	83,7	42,0	9,2678	21,0	112,6	108,7
5	62,05	62,63	52.21	52.33	1,7648	—	1,7076	1,7078	63′ 00″	83,8	36,5	11,1718	22,1	117,1	112,8
6	60,45	60,73	52,16	51.89	1,7595	1,7598	1,7064	1,7058	62′ 30″	83,9	41,6	11,5892	21,2	113,3	108,8
7	62,40	62,35	50,03	—	1,7675	1,7678	—	—	130′ 00″	0,0	44,0	0,8200	4,4		
8	64,49	64,38	50,40	—	—	—	—	—	153′ 2″	0,0	33,0	0,8692	4,9		

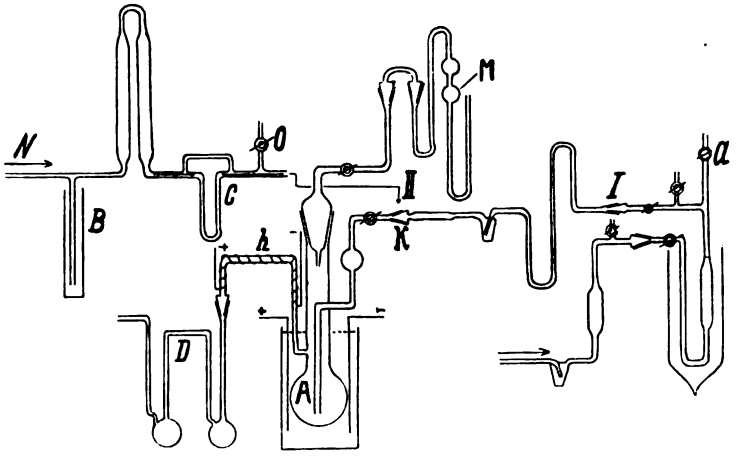


Fig. 13.

War so viel Flüssigkeit entstanden, daß das Zuleitrohr eintauchte, so ließ man die Temperatur im Leerwandgefäß bis auf — 25° steigen oder entfernte die Kühlung zeitweilig ganz, damit nichts zurücksteige, sondern nur ein kleiner Unterdruck erhalten blieb.

Nach etwa 6 Stdn. war alles Cl_2 verdampft. Die Leitungen wurden mit N_2 (Stahlflasche der I. G. Farbenindustrie A.G.) chlorfrei gespült, das Produkt analysiert, seine Dichte in nachgeeichten Pyknometern gemessen.

Die Verdampfungsversuche gingen so vor sich: Nach Einstellung der Ölbadtemperatur wurden links von *h* die gewogenen Kondensationskugeln *D* angeschlossen, die auf — 79° gekühlt waren. Der N_2-Strom wurde so bemessen, daß die Hg-Säule etwas zu raschen Strom anzeigte, und bei geöffnetem Hahn *o* mit dem Reaktionsgefäß bei *k* verbunden. Schloß man jetzt diesen Hahn, so begann das Übertreiben des Dampfs. Er schlug sich bei richtig verlaufenem Versuch praktisch nur in der ersten Kugel nieder. Die Temperatur im Verdampfgefäß war auf 0,1° genau gemessen.

Die Dauer der Destillation wurde an einer Stoppuhr, der Druck am Strömungsmanometer abgelesen, dessen Hg-Säule der Strömungsgeschwindigkeit proportional steigt.

Am Schluß wurde der Kondensationsapparat beiderseits abgeschmolzen und zurückgewogen, dann wieder in die Kältemischung eingetaucht und zwecks Analyse und Dichtebestimmung geöffnet.

Die Proben wurden mit einer kleinen Pipette entnommen, deren Kugel noch vollkommen im gekühlten Raum schwebte. Das untere Einführröhrchen war also sehr kurz, das obere trug an einer Erweiterung einen Saugschlauch, woran sehr langsam gesogen ward. Dann wurde das Pipettchen oben abgeschmolzen, danach unten, dann zurückgewogen und der Inhalt analysiert. Zur Dichtebestimmung diente eine gewöhnliche gekühlte Kapillarpipette.

Die Ölbadtemperatur schwankte um bis ± 0,2 vH, was die Dampfzusammensetzung noch nicht merklich beeinflußt. Analysenfehler etwa $^1/_2$ vH höchstens. Dichtebestimmungen bei 0° waren auf 0,3 vT genau.

Die Dampfdrucke, deren Berechnung mit Annahmen über die Molekelarten im Dampf belastet werden muß, zeigen bei gegebener Annahme Unterschiede bis 8,5 vH, während das Strömungsmanometer, auf $^1/_2$ vH genau, erst bei einem Eigenfehler von 42 vH den Betrag 10 vH am Dampfdruck ausmachen könnte.

Anderseits kann man den Dampfdruck aus den Messungen des vorigen Abschnitts zu etwa 143 mm entnehmen, und ihn mit diesen aus Annahmen abgeleiteten Zahlen vergleichen.

Er berechnet sich durch Multiplikation des Gesamtdrucks mit dem Molzahl-Anteil, den der Dampf an dem Dampf-Stickstoffgemisch ausmacht. Man sieht aus der folgenden Tafel 18, daß die formal aus der Dampfanalyse abgeleitete Molekelart S $(S_2Cl_2)_6$ ganz ausscheidet, daß S_4Cl_2 oder S_8 neben S_2Cl_2 immer noch zu wenig Molekeln ergeben. Das legt S_3Cl_2 oder S_2Cl immerhin recht nahe. Das letztere ist am wahrscheinlichsten. Der Schwefeldampfdruck über reinem S betrüge bei 84° erst 0,0025 mm, kommt also nicht in Frage. Man berechnet für eine Mischung von S_2Cl_2 und S_2Cl einen Dampfdruck von rund 120 mm, was also nur 16 vH vom interpolierten Dampfdruck 143 mm abweicht. Bedenkt man, daß die Unsicherheit der Dampfdruckberechnung sicher 8,5 vH ausmacht und daß dazu noch die Unsicherheit der gemessenen Dampfdrucke kommt, so wird man um so weniger eine höhere Übereinstimmung erwarten, als wahrscheinlich doch neben S_2Cl_2 und S_2Cl noch eine kleine Menge des noch

Digitized by Google

flüchtigeren SCl_2 angenommen werden muß, entsprechend dem Zerfall:

$$3\,S_2Cl_2 = 2\,(S_2Cl + SCl_2).$$

Wären die Messungen genauer, so könnte man an eine Berechnung der Gleichgewichtskonstante für diese Gasreaktion denken.

In der Tafel fällt sehr auf, daß der Dampf aus derselben Lösung je nach der Temperatur Cl- oder S-Überschuß enthält, und daß der letztere an die tiefe Temperatur gebunden ist.

Die von Hrn. Aten beim jeweiligen Siedepunkt der Lösungen ausgeführten Messungen sind in folgender Tafel 19 neben unsere gestellt:

Tafel 19.

Fl. At.-Proz. S	D. At.-Proz. S		D. Uns. Werte	
64,82	49,82		51,99	
62,05	49,80	$T = 146—150^0$	52,21	$T = 84^0$
60,45	49,80		52,16	
	Einige Tage alte Mischung (l. c. S. 70)		Frisch dargestellt „S_2Cl_2" + S	

Unsere S-Werte liegen durchschnittlich um 2 vH höher als seine. Das erklärt sich wohl daraus, daß der Dampf bei seinen hohen Temperaturen (146.2 bis 150,4°) weiter zerfallen war als bei 84°.

Trägt man x_d gegen x_{fl} ab, wo x_{fl} Abszisse, so zeigt die Kurve, ähnlich wie Hrn. Atens Kurve 7 bei 37 At.-Proz. S, bei 52 At.-Proz. im Dampf ein fast wagrechtes Stück. Dabei hat die Flüssigkeit dann schon fast die Zusammensetzung S_2Cl. Die Konstanz der Dampfzusammensetzung und des Dampfdrucks zwischen 70 und 78,6 Mol-Proz. S_2Cl_2 in Lösung fallen auf.

Nach alledem ist also in Schwefellösungen in S_2Cl_2 gelöstes S_2Cl wahrscheinlich.

Die Hauptstütze dieser Schlüsse liegt darin, daß im gesättigten Dampf aus 84° heißen Lösungen mit 60 bis 64 At.-Proz. Gesamt-S in S_2Cl_2 etwa 100 mal soviel Schwefel enthalten ist, als dem Dampfdruck reinen Schwefels entspräche. Aus den gleichen tagelang gealterten 146 bis 150° heißen Lösungen aber entweicht Dampf mit Cl-Überschuß.

Fig. 14 faßt die bisherigen phasentheoretischen Erfahrungen zusammen.

10. Dichten und Reibungen der Lösungen von S oder von Cl_2 in S_2Cl_2.

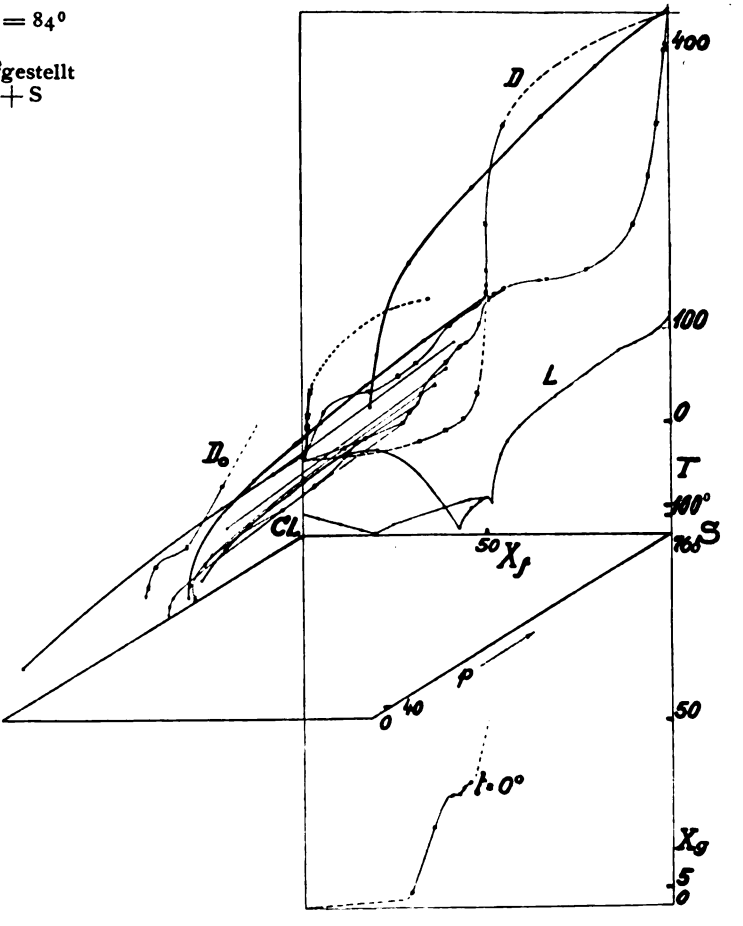
(M. Trautz und O. Loth.)

Ausgangsstoff war S_2Cl_2 (Merck-Darmstadt), worin Cl_2 bis zur Sättigung eingeleitet, das überschüssige durch CO_2-Strom entfernt wurde. Vor und nach dem zweiten Durchleiten von CO_2 wurde je eine Probe analysiert; dabei blieb die Zusammensetzung dieselbe. Mehrmalige Fraktionierung lieferte S_2Cl_2 von der Bruttozusammensetzung der Formel. Der Schwefel (reinst. Merck) war der Analyse nach auf 0,1 vH rein.

Die Dichten der Lösungen von S in S_2Cl_2 sind in nachgeeichten Pyknometern von 1, 2, 5 und 10 cm^3 Inhalt gemessen worden, die der Cl_2-Lösungen in starkwandigen Dilatometern aus Wasserstandsglas mit gleichmäßigen, vorher kalibrierten Kapillaren.

Die Reibung wurde im Thermostaten in Ostwaldschen Viskosimetern bestimmt, die durch $CaCl_2$-Rohre geschützt waren.

Die Lösungen von S in S_2Cl_2 wurden durch S-Einwage in die beschriebenen Aufbewahrungs-



Legende zu Fig. 14.

p bedeutet den Druck in mm H_g, T die Temperatur in Celsius-Graden, x_f die Zusammensetzung der Flüssigkeit von S bis Cl in At.% S, x_g ebenso die des Dampfes.

Kurve D gibt den Siedepunkt, Kurve D_0 den Dampfdruck für T = 0° als Funktion der Dampfzusammensetzung.

L ist die Liquiduskurve; die Soliduskurve ist nicht bekannt.

Digitized by Google

gefäße (Fig. 5) hergestellt, in Glasbomben eingefüllt, erhitzt und analysiert. Je die Hälfte der Lösung wurde in eine zweite Bombe gefüllt, die abgeschmolzen ein halbes Jahr liegen blieb bis zur Benützung (gealterte Lösungen). 2, 4, 10, 20, 25, 35 und 50 g S wurden auf 100 g S_2Cl_2 gelöst, doch konnte die letztgenannte Lösung nicht untersucht werden, weil sich beim Öffnen stets S abschied. Auch Spuren von Feuchtigkeit erzeugen die auslösenden Schwefelkeime.

Außer der Alterung sind auch andere Einflüsse untersucht worden: eine Bombe wurde 4 Wochen lang dem Tageslicht ausgesetzt, eine andere 8 Stunden lang auf 150° erhitzt und langsam abgekühlt, eine dritte ebenso, jedoch rasch abgekühlt.

Die Farbe der S-Lösungen ward mit steigender Konzentration und Temperatur dunkler, so daß die tiefbraune Lösung von 50 g S in 2 cm dicker Schicht kein Licht durchließ, entsprechend der Farbe geschmolzenen Schwefels. Spuren farbgebender Fremdstoffe, die man vermuten kann, im besonderen Kohlenstoff, waren nicht nachzuweisen.

Die Cl_2-Lösungen in S_2Cl_2 wurden im Dilatometer selbst hergestellt. Ein Kapillartrichter ließ einige Gramm S_2Cl_2 einbringen, deren Menge durch Wägung vor und nach der Füllung sich ergab. Bei −80° (CO_2-Toluol) wurde dann mit einer gerade über dem S_2Cl_2 endigenden Kapillare auf ihm Cl_2 verflüssigt, dessen Menge aus Wägung nach dem Abschmelzen hervorging. In 24 Stunden, während der Erwärmung auf Zimmertemperatur fand Mischung durch Bewegung und Diffusion statt. Die Volumina wurden an der Kapillare abgelesen. Über 20 vH Chlor zu kommen, scheiterte am Platzen der Gefäße.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tafeln enthalten:

Tafel 20.

Bezeichnung der Lösungen und Zusammenstellung der Analysen.

Nummer	g S auf 100 Gew.-Proz. S_2Cl_2	Chlor gefunden Gew.-Proz.	Chlor berechnet
1	0	52,54	52,50
2	2	51,72	51,45
2a	2	51,88	51,45
3	4,2	50,50	50,40
3a	4,2	50,40	50,40
4	10	47,50	47,70
4a	10	47,70	47,70
5	20	43,54	43,70
5a	20	43,70	43,70
6	25	42,20	42,00
6a	25	42,00	42,00
7	35	39,20	38,90
7a	35	39,00	38,90

Die mit a bezeichneten Lösungen sind gealtert.

Tafel 21.

Tabelle der Dichtebestimmungen.

Nr.	g S auf 100 g S_2Cl_2	Gew.-Proz. S-Überschuß	0°	10°	20°	40°
1	—	0	1,709	1,6950	1,6790	1,648
1a	—	0	1,709	1,6950	1,6790	1,648
2	2	1,961	1,7140	1,6989	1,6833	1,654
2a	2	1,961	1,7141	1,6989	1,6852	1,653
3	4,2	4,03	1,7168	1,7079	1,6885	1,656
3a	4,2	4,03	1,7174	1,7059	1,6889	1,657
4	10	9,09	1,7274	1,7137	1,6978	1,670
4a	10	9,09	1,7290	1,7150	1,6998	1,671
5	20	16,67	1,7485	1,7340	1,7204	1,692
5a	20	16,67	1,7440	1,7343	1,7206	1,692
6	25	20,00	1,7530	1,7410	1,728	1,702
6a	25	20,00	1,7540	1,7410	1,728	1,701
7	35	25,93	1,7670	1,7540	1,7409	1,717
7a	35	25,93	1,7653	1,7540	1,7410	1,715

Anhang zu Tafel 21.

Dichtebestimmung des reinen S_2Cl_2 (entnommen aus der Literatur).

Untersucht von	0°	16,7°	20°	40°
Popp 1855	1,7055	1,6802		
Haagen 1867			1,6828	
Thorpe 1880	1,7094			

Tafel 22.

Spezifische Volumina und mittlere Ausdehnungskoeffizienten α.

Gew.-Proz. S	0°	$10^4\,\alpha$ (0–10°)	10°	$10^4\,\alpha$ (10–20°)	20°	$10^4\,\alpha$ (20–40°)	40°
frische Lösungen							
—	0,585	8	0,590	9	0,596	9	0,607
1,961	0,588	9	0,589	9	0,594	9	0,604
4,03	0,582	8	0,587	9	0,592	10	0,604
9,09	0,579	8	0,583	9	0,589	8	0,599
16,67	0,572	8	0,577	8	0,581	8	0,591
20,00	0,570	7	0,574	7	0,579	8	0,587
25,93	0,566	7	0,570	8	0,574	7	0,582
gealterte Lösungen							
—	0.585	8	0,590	9	0.596	9	0,607
1,961	0,588	9	0,589	8	0 593	10	0.605
4,03	0,582	7	0,586	10	0,592	10	0,603
9,09	0.578	8	0,583	9	0,588	9	0,598
16,67	0,572	8	0.577	8	0,581	8	0,591
20,00	0.570	7	0,574	7	0,579	8	0,588
25,93	0,566	6	0,570	7	0,574	9	0,584

Tafel 23.

Zusammenstellung der Reibungskoeffizienten.

Gew.-Proz. S	0°	10°	20°	40°	Gew.-Proz. S	0°	10°	20°	40°
frische Lösungen					gealterte Lösungen				
	η					η			
—	1289	1098	1029	901	—	1289	1142	1029	906
1,961	1319	1159	1047	907	1,961	1282	1135	1039	908
4,03	1396	1218	1098	972	4,03	1372	1218	1082	970
9,09	1629	1397	1244	1065	9,09	1603	1378	1223	1060
16,67	2109	1806	1587	1340	16,67	2106	1791	1579	1335
20,00	2371	2025	1751	1514	20,00	2370	2001	1742	1512
25,93	3014	2457	2123	1795	25,93	3006	2453	2116	1784

Digitized by Google

Tafel 24.

Dilatometrische Dichtebestimmungen an S_2Cl_2 und Lösungen von Cl_2 darin.

(Über 25 Stunden gealtert, SCl_2-haltig.)

Dilatometer I		Dilatometer II	
Temperatur °C	Dichte	Temperatur °C	Dichte
0	1,70 85	0	1,70 86
5	1,70 20	5	1,70 12
10	1,69 46	10	1,69 38
15	1,68 64	15	1,68 50
20	1,67 87	20	1,67 88
25	1,67 24	25	1,67 15
30	1,66 36	30	1,66 30
35	1,65 59	35	1,65 57
40	1,64 89	40	1,64 79
Gewicht: 6,5777 g		Gewicht: 7,2193 g	
Gew.-Proz. Chlor . . .	0	Gew.-Proz. Chlor . .	4,32
Gew.- „ S_2Cl_2 . . .	100	Gew.- „ S_2Cl_2 . .	95,7
Mol.- „ Chlor . . .	0	Mol.- „ Chlor . .	7,92
Mol.- „ S_2Cl_2 . . .	100	Mol.- „ S_2Cl_2 . .	92,08

Dilatometer III		Dilatometer IV	
Temperatur °C	Dichte	Temperatur °C	Dichte
0	1,70 66	0	1,69 76
5	1,70 03	5	1,69 01
10	1,69 32	10	1,68 27
15	1,68 40	15	1,67 39
20	1,67 76	20	1,66 66
25	1,67 03	25	1,65 80
30	1,66 21	30	1,65 09
35	1,65 57	35	1,64 28
40	1,64 66	40	1,63 48
Gewicht: 7,3888 g		Gewicht: 7,3207 g	
Gew.-Proz. Chlor . .	6,63	Gew.-Proz. Chlor . .	10,38
Gew.- „ S_2Cl_2 . .	93,37	Gew.- „ S_2Cl_2 . .	89,62
Mol.- „ Chlor . .	11,9	Mol.- „ Chlor . .	18,07
Mol.- „ S_2Cl_2 . .	88,1	Mol.- „ S_2Cl_2 . . .	81,97

Dilatometer V		Dilatometer VI	
Temperatur °C	Dichte	Temperatur °C	Dichte
0	1,69 59	0	1,68 75
5	1,68 07	5	1,67 67
10	1,67 75	10	1,66 76
15	1,66 88	15	1,65 96
20	1,66 19	20	1,65 12
25	1,65 40	25	1,64 25
30	1,64 47	30	1,63 51
35	1,63 77	35	1,62 66
40	1,62 98	40	1,61 56
Gewicht: 7,7459 g		Gewicht: 11,24 g	
Gew.-Proz. Chlor . .	12,55	Gew.-Proz. Chlor . .	20,75
Gew.- „ S_2Cl_2 . .	87,45	Gew.- „ S_2Cl_2 . .	79,25
Mol.- „ Chlor . .	21,5	Mol.- „ Chlor . .	33,3
Mol.- „ S_2Cl_2 . .	78,5	Mol.- „ S_2Cl_2 . .	66,7

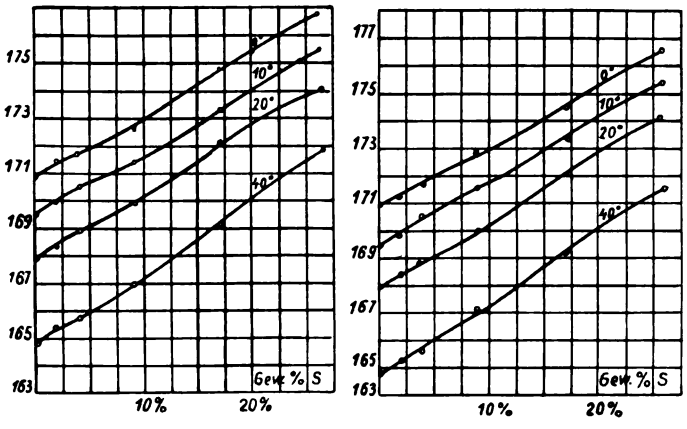
Die Dichten der Lösungen von Cl_2 in S_2Cl_2 zeigen erst in der Gegend zwischen 10 und mehr Mol-Proz. Cl_2-Überschuß beschleunigten Abfall.

Die Dichte-Kurven der Lösungen von S in S_2Cl_2 krümmen sich stark in der nächsten Nähe von S_2Cl_2.

Alterung der Schwefellösungen ist fast ohne Einfluß; die Zahlen sind dann ein wenig besser reproduzierbar, das Gleichgewicht also vorher schon fast hergestellt.

Die Ergebnisse widersprechen unseren bisherigen Schlüssen nicht. Siehe Fig. 15—18.

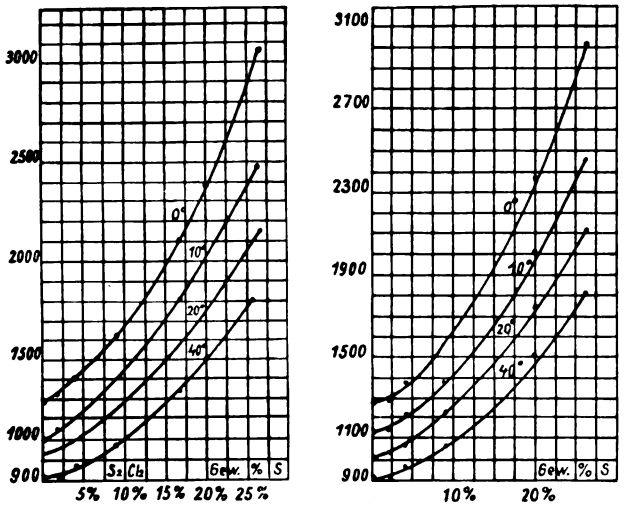
Dichte von $S_2Cl_2 + S$.



frisch gealtert

Fig. 15.

Innere Reibung von Lösungen S in S_2Cl_2.



frische Lösung gealterte Lösung

Fig. 16.

11. Analysen-Methoden.

(M. Trautz, A. Rick, O. Loth.)

Chlorschwefel oder Lösungen von S oder Cl_2 in ihm lassen sich nach der Methode von Carius, Ruff und Fischer analysieren, wobei aber folgendes zu beachten, bez. abzuändern ist, um zuverlässig und noch leidlich rasch arbeiten zu können.

Die Reaktion mit $HNO_3 + AgNO_3$ in der Bombe ist sehr heftig. Man erhitzt darnach auf 160°. Man spült aus in viel dest. Wasser, fügt

Digitized by Google

Innere Reibung gealtert.

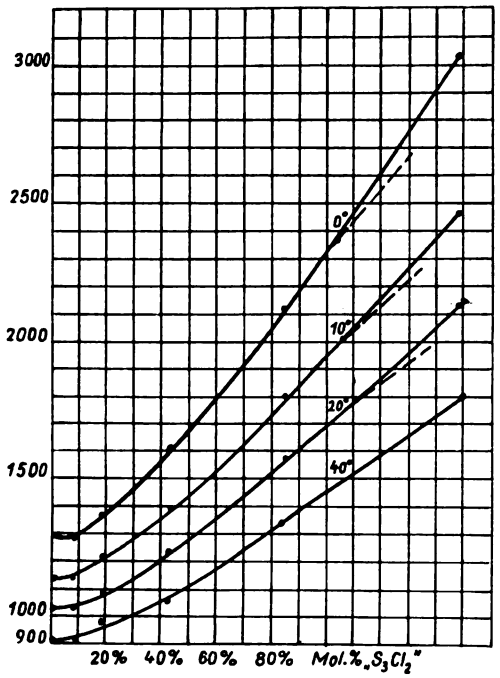
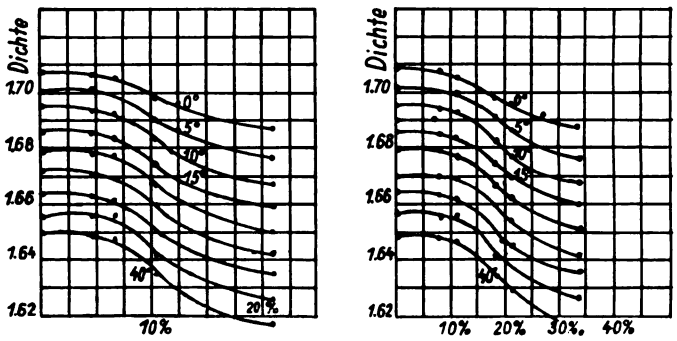


Fig. 17.

Dichtebestimmung von Lösungen Cl_2 in S_2Cl_2.



Gewichtsprozente Cl_2 im Überschuß. Molprozente Cl_2 im Überschuß.

Fig. 18.

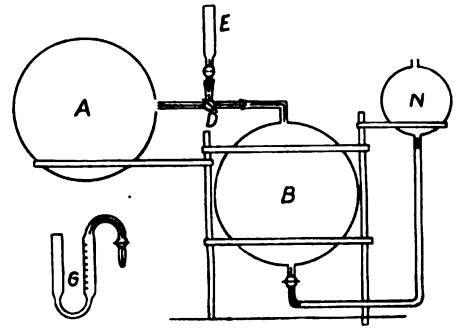
NH_4OH bis zur Lösung des AgCl zu und fällt in großer Verdünnung mit HNO_3 das AgCl wieder aus; sonst fällt leicht Ag_2SO_4 mit. Man löst das AgCl nochmals mit NH_4OH und fällt nochmals mit HNO_3. Das Filtrat hiervon wird mit dem Hauptfiltrat für die S Bestimmung vereinigt. So erhält man richtige Werte für Cl.

Der S wird entweder aus der Differenz bestimmt oder man fällt die im vorigen beschriebene Filtratlösung, die nur noch Cl', NO_3' und SO_4'' enthält, nach Eindampfen auf mäßiges Volumen mit $BaCl_2$, nicht mit $BaNO_3$; denn dieses liefert stets zu hohe S-Werte.

Bei manchen von den beschriebenen Messungen war es nötig, eine genaue Gehaltsbestimmung von Chlor durchzuführen, s. a. S. 120.

Unter Preisgabe des Restgases, das die Verunreinigungen ausmacht, nimmt man das Chlor in einer mit KJ beschickten Winklerschen Treppe auf, worein es mit CO_2 übergespült wird. Dann titriert man zurück. Erreichbare Genauigkeit bis 0,5 vT. Oder man verfährt gravimetrisch, nimmt das Chlor in NaOH auf, reduziert Chlorat und Hypochlorit mit As_2O_3 und fällt als AgCl. Genauigkeit bis 0,5 vT.

Bei Auffangung des Restgases, zwecks Analyse, benützt man den Apparat Fig. 19. Die ausgepumpte Kugel *A* wird mit dem Chlor gefüllt. Man gibt durch die Einfüllpipette *E* etwa 10 cm^3 Hg hinein, schüttelt ab und zu, und dabei verschwindet das Chlor quantitativ im Lauf einiger Stunden. Nun wird die mit Hg ganz gefüllte Kugel *B* angesetzt, durch Senken der Einstellbirne *N* alles Hg aus ihr abgelassen und der Gasrest aus *A* nach *B* entspannt, der Hahn *D* nach Einsetzen der Gasbürette *G* statt *E* und nach weitgehendem Anheben von *N*, so daß der Gasrest kaum noch Unterdruck hat, so umgestellt, daß der Gasrest in *G* übertritt, wo sein Volumen gemessen und von wo er zur Analyse gebracht werden kann. Die Zahl der Restgas-cm^3 wird mit dem Verhältnis der Kugelvolumina $(A + B/B)$, also etwa mit 2, multipliziert.



A Chlorkugel. B Hilfskugel. D Dreiweghahn.
E Einführpipette. F Gaspürette. N Einstellkugel.

Fig. 19.

Die gleichmäßige Verteilung des Restgases auf beide Kugeln kann durch einen HgCl-Schwamm in der Verbindungskapillare behindert werden. Man beseitigt ihn durch Einlassen sehr kleiner Luftmengen (etwa 1 cm^3) aus der aufgesetzten Gasbürette G (an Stelle von E). Man kommt auf

Analysen.

Angewandt 1633,65 ccm Cl_2.

Nr.	Barometer	t °C	Restgas gesamt	Fremdgas-zugabe	Restgas vT
1.	744,8	19	6,00	1,00	6,25
2.	750,6	19	6,00	1,45	5,97
3.	752,7	20	6,30	1,70	6,12

Die Restanalysen ergaben:

2.	CO_2 2,5 vH	O_2 = 19.2 vH	Luft-N_2 78,3
3.	2,6	19,1	78,2

Digitized by Google

0,3 bis 0,5 vT Genauigkeit. Volumen A muß sehr genau bestimmt sein, während bei B geringere Genauigkeit hinreicht, wie die Berechnung zeigt.

Als Belege führen wir vorstehend die Analysen an.

12. Gas-Gleichgewichte im System S-Cl.

Monochlorschwefel ist bekanntlich beim Siedepunkt (411 abs.) merklich zerfallen, so daß die Gasphase über der Flüssigkeit außer S_2Cl_2-Dampf noch andere Molekülgattungen enthält. Diese könnten zunächst aus $\{S_8\}$ und $\{Cl_2\}$ bestehen, daneben aber auch SCl_2 (bzw. S_2Cl_4) und SCl_4, beteiligt sein. Aus den Messungen von Herrn Acker und auch aus unseren (spezifische Wärmen im System S-Cl) geht die Existenz von Polythionchloriden in Gas- und Flüssigkeitsphase hervor. Von diesen sind die nächstliegenden S_2Cl, S_3Cl_2 und S_4Cl_2.

a) Wir fassen folgende Gasgleichgewichte für den Siedepunkt von S_2Cl_2 ins Auge[1]):

1. $4\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{S_8\} + 4\{Cl_2\} - 47$ Cal
2. $8\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{S_8\} + 8\{SCl_2\} - 32$ „
3. $16\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows 3\{S_8\} + 8\{SCl_4\} - 83$ „
4. $2\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{S_3Cl_2\} + \{SCl_2\} + 1{,}6$ „
5. $3\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{S_4Cl_2\} + 2\{SCl_2\} + 2{,}7$ „
6. $3\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows 2\{SCl_2\} + 2\{S_2Cl\} - 7{,}7$ „

Manometrisch wären hiervon 1., 2., und 6. schwer nachweisbar, 4. und 5. überhaupt nicht, gleichfalls nicht S_2Cl bei $3\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{S_2Cl_4\} + 2\{S_2Cl\}$.

Genäherte Antwort auf diese Stabilitätsfragen erhält man durch Anwendung der Isochoren-Gleichung (Nernst'sche Form):

$$\log K = \frac{-Q}{4{,}57\,T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \Sigma\nu\, C,$$

indem wir die betreffenden Werte für die Wärmetönung Q an Hand unserer Messungen abschätzen.

Tafel 25.

1. $\{S_8\} + 4\{Cl_2\} \rightleftarrows 4\{S_2Cl_2\} + 47$ Cal.

$$\log K = -\frac{10\,300}{T} + 1{,}75 \log T + 3.$$

T	K
411	$3{,}26 \cdot 10^{-18}$
423	$1{,}76 \cdot 10^{-17}$
523	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$

Tafel 26.

2. $\{S_8\} + 8\{SCl_2\} \rightleftarrows 8\{S_2Cl_2\} + 32$ Cal.

$$\log K = -\frac{7000}{T} + 1{,}75 \log T + 3.$$

T	K
332	$2{,}13 \cdot 10^{-14}$
411	$3{,}48 \cdot 10^{-10}$
423	$1{,}11 \cdot 10^{-9}$
523	$2{,}36 \cdot 10^{-6}$

[1]) Näheres über die für die Berechnungen benützten Zahlen s. bei Alb. Hoffmann, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1929.

Für die Gleichung:

3. $8\{SCl_4\} + 3\{S_8\} \rightleftarrows 16\{S_2Cl_2\} + 83$ Cal,

wird die Gleichgewichtskonstante berechnet mit

$$\log K = -\frac{18\,200}{T} - 8{,}75 \log T - 15.$$

Für verschiedene Temperaturen erhält K ganz kleine Werte. Diese 3 Gleichgewichte erklären also nicht den Zerfall siedenden S_2Cl_2.

Schätzung der Bildungswärme von Polythionchloriden.

Für die Bildung von Trithionchlorid aus den gasförmigen Komponenten nach:

$$8\{S_2Cl_2\} + \{S_8\} \rightleftarrows 8\{S_8Cl_2\} + 19{,}2 \text{ Cal}$$

wird die Gleichgewichtskonstante beim Siedepunkt von S_2Cl_2 ($T = 411$):

$$\log K = -\frac{19\,200}{4{,}57 \cdot 411} + 1{,}75 \log 411 + 3,$$
$$= -10{,}2 + 4{,}6 + 3 = -2{,}6.$$

Diese Polythionchloridbildungswärme beruht auf einer Schätzung. Ist auch der Wert von

$$\log \frac{(S_2Cl_2)^8 (S_8)}{(S_8Cl_2)^8} = -2{,}6 \text{ im extremsten Falle,}$$

vielleicht auf ± 2 unsicher, so zeigt doch immerhin die obige Berechnung, daß beim Siedepunkt von S_2Cl_2 das Trithionchlorid merklich stabil wäre, mit gegen 50% teilnehmen könnte bei $p = 1$ at.

4. $2\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows \{SCl_2\} + \{S_3Cl_2\} - 1{,}6$ Cal.

Für das Gleichgewicht ergibt sich:

$$\log K = \frac{(SCl_2)(S_3Cl_2)}{(S_2Cl_2)^2} = -\frac{350}{T}.$$

Bei Zimmertemperatur $T = 300$ wird $\log K =$ rd. $-1{,}17$, also

$$\frac{(SCl_2)(S_3Cl_2)}{(S_2Cl_2)^2} = \text{rd. } 6{,}8 \cdot 10^{-2}.$$

Gleichgewicht 5. kann also sehr wohl am Zerfalle von S_2Cl_2 ($T = 300$ bis 400) beteiligt sein, der danach gegen 20 vH betragen könnte.

Für das Gleichgewicht,

$$4\{S_2Cl_2\} + \{S_8\} \rightleftarrows 4\{S_4Cl_2\} + 21{,}2 \text{ Cal}$$

erhält man beim Siedepunkt von S_2Cl_2 ($T = 411$):

$$\log K = -\frac{21\,200}{4{,}57 \cdot 411} + 1{,}75 \log 411 + 3$$
$$= -11{,}3 + 4{,}6 + 3 = -3{,}7.$$

Auch hier dürfte $\log K = -3{,}7$ maximal um ± 2 unsicher sein.

Am Gleichgewicht $\frac{(S_2Cl_2)^4 (S_8)}{(S_4Cl_2)^4}$ kann danach beim Siedepunkt des S_2Cl_2 merklich Tetrathionchlorid teilnehmen.

5. $\{S_4Cl_2\} + 2\{SCl_2\} \rightleftarrows 3\{S_2Cl_2\} - 2{,}7$ Cal

$$\log K = \log \frac{(SCl_2)^2 (S_4Cl_2)}{(S_2Cl_2)^3} = -\frac{590}{T}.$$

Für $T = 300$ wird $\log K = -1{,}9$ rd. -2,

Digitized by Google

also rd. 20 bis 30 vH Umwandlung! (in $S_4Cl_2 + SCl_2$) und bei Zugabe von -2 Cal immer noch rd. ($\log K = -3{,}4$),

also 2 bis 3 vH Umwandlung.

Das Gleichgewicht liegt dann also bei merklichen, wenn auch kleinen Mengen S_4Cl_2.

$$7.\ 3\{S_2Cl_2\} \rightleftarrows 2\{SCl_2\} + 2\{S_2Cl\} - 7{,}7\ \text{Cal}$$

$$\log K = \log \frac{(SCl_2)^2 (S_2Cl)^2}{(S_2Cl_2)^3} = -\frac{1680}{T} + 1{,}75 \log T + 3,$$

also für $T = 300$: $-5{,}6 + 7{,}4 = +1{,}8$.

Demnach K rd. 100, also bis gegen 85 vH Umwandlung.

Wir können nun über die homogenen Gasgleichgewichte im System SCl folgendes aussagen:

Die Annahme, daß weder freies $\{Cl_2\}$ noch freies $\{S_8\}$ erheblich an den Dampfgleichgewichten beteiligt seien, ist wohl gewiß richtig.

Also bleiben zur Deutung des Zerfalls nur Disproportionierungen übrig. Die Dampfdruckmessungen fordern die Gegenwart eines Produkts höheren Dampfdrucks als S_2Cl_2 in Lösungen mit S-Überschuß. Das kann doch wohl nur S_2Cl sein:

$$3\,S_2Cl_2 \rightleftarrows 2\{SCl_2\} + 2\{S_2Cl\} \quad \ldots\ (1)$$

$$3\,S_2Cl_2 \rightleftarrows \{S_2Cl_4\} + \{S_4Cl_2\}. \quad \ldots\ (2)$$

Der Zerfall im Dampf ist manometrisch vergeblich gesucht worden, was Gl. (1) widerspricht. Also muß Kompensation der Molzahlzunahme bei (1) durch Abnahme voraussichtlich nach (2) und vielleicht auch nach (3):

$$4\,S_2Cl_2 \rightleftarrows \{S_2Cl_4\} + 2\{S_3Cl_2\} \quad \ldots\ (3)$$

oder durch Beteiligung noch höherer Schwefelungsstufen vorliegen.

Höhere Chloridstufen können nur bei tiefen Temperaturen oder großen Chlorüberschüssen in kleinen Anteilen zugegen sein.

Zusammenfassung.

1. Der bisherige Stand der Kenntnisse vom System S–Cl wird dargestellt.

2. Manometrische Messung von Gasgleichgewichten, ausgehend von S und Cl_2 bei 140° und 250° zeigt allenfalls Spuren von Überdrucken bei 250° (2 Promille), also Andeutung bloß von Spaltungen mit Molzunahme.

3. S_2Cl_2 bindet gelöstes Cl_2 nach 1. Ordnung, kolorimetrisch und dilatometrisch meßbar langsam, fast temperaturunabhängig, durch höhere Chloride stark und oft fleckenhaft katalysiert. Ohne Katalysator anfangs äußerst langsam.

4. Cl_2 löst sich in flüssigem S_2Cl_2 nach anfänglicher Autokatalyse ebenfalls nach 1. Ordnung und mit fast temperaturunabhängiger Geschwindigkeit. Mit langsamer Spaltung rasch entstehenden S_2Cl_4 in $2\,SCl_2$, was rasch den Katalysator SCl_4 bildet, verträglich.

5. Cl_2-Löslichkeit in fertigem S_2Cl_2 etwa $^1/_3$ von der beim Ausgehen von $S + Cl_2$, beides wegen der katalytisch empfindlichen SCl_2-Bildung sehr schlecht reproduzierbar. Molare Lösungswärme daraus berechnet zu rd. 3,5 Cal.

6. Bildungswärme von S_2Cl_2 aus $S + Cl_2$ zu 14,5 Cal gemessen.

7. Lösungswärmen von Cl_2 in S_2Cl_2 zu 9 bis 14 Cal je nach den Bedingungen und Reaktionsprodukten (pro Mol Cl_2), falls SCl_2-Bildung katalysiert wurde. Das erste Chlor wird mit 9, das spätere mit immer weniger Cal gebunden.

8. Daraus Bildungswärme von SCl_2 aus $S_2Cl_2 + Cl_2 = 9$ bis 10 Cal (in S_2Cl_2-Lösung).

9. Bildungswärme von SCl_4 analog = 12 bis 14 Cal; beide, vor allem diese etwas hypothetisch.

10. In S_2Cl_2 gelöster S reagiert mit gasförmigem Cl_2 etwa nach 1. Ordnung bezüglich Cl_2 und S_2, fast ohne Temperaturkoeffizient. (Manometrisch.)

11. Dampfdruckkurve von S_2Cl_2 mehrfach gemessen von 37 bis 137°. Über 100° manchmal plötzlicher Umschlag unter Rötung (SCl_2-Bildung) zu tieferem Sieden.

12. Desgleichen für S-Lösungen in S_2Cl_2. Kein Umschlagen. Bei tieferen Temperaturen fast keine Dampfdruckdepression selbst bei viel S. Vermutlich Bildung flüchtigeren S_2Cl. Zum Teil sogar Dampfdruckerhöhung. Allgemeine Bedeutung von Umsetzung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff für Molgewichts- und Zerfallsgrads-Messungen und Gefahr von Fehldeutungen. Im übrigen Übereinstimmung mit früheren Forschern.

13. Molare Lösungswärmen von S in S_2Cl_2 von $-1{,}3$ bis -3 Cal gemessen; im Einklang mit Thomsens Zahl 1,66.

14. Spezifische Wärme von S_2Cl_2 und S-Lösungen darin und Cl_2-Lösungen darin.

15. $x_{gas} \cdot x_{fl}$-Diagramm und Polythionchloridnachweis, wahrscheinlich S_2Cl.

16. Dichten und Reibungen von S_2Cl_2 und Cl_2, bzw. S-Lösungen darin.

17. Analysenmethoden für die Flüssigkeiten und das Chlor.

18. Berechnung der Lage von Gasgleichgewichten über Chlorschwefel und Nachweis, daß Disproportionierungen zu S_2Cl, S_4Cl_2, S_3Cl_2 neben SCl_2 (bzw. S_2Cl_4), namentlich zu $S_2Cl + SCl_2$ bei Siedetemperatur von S_2Cl_2 thermodynamisch zu erwarten, solche mit Teilnahme von S_8 aber praktisch ausgeschlossen sind.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, November 1928.

(Eingegangen 10. Dezember 1928.)

Digitized by Google

ZUR TOPOCHEMIE DER KONTAKT-KATALYSE.

Von *G.-M. Schwab* und *E. Pietsch*[1]).

Im Folgenden sollen eine Reihe von Überlegungen zur Theorie der Kontakt-Katalyse vorgetragen werden, die darin gipfeln, daß man sich nach ihnen kontakt-katalytische Reaktionen als an Phasengrenzlinien statt an Phasengrenzflächen, wie man bisher annahm, ablaufend vorzustellen hat. Für eine solche Annahme scheinen uns gewisse Eigenschaften der Katalysatoren zu sprechen, denen H. S. Taylor bereits durch die Einführung ausgezeichneter Punkte innerhalb der Katalysatorfläche Rechnung getragen hat. Diese aktiven Zentren besitzen die Fähigkeit, mit besonders großer Adsorptionswärme Gas aus der Gasphase adsorptiv zu fixieren und schaffen so durch die dadurch bewirkte starke Herabsetzung der Bindungsfestigkeiten im Adsorbat die Vorbedingung für eine erfolgreiche Katalyse. Diese Vorstellung ist jedoch trotz ihres hohen heuristischen Wertes durchaus qualitativer Natur, sie ermangelt für eine strenge Formulierung des Reaktionsmechanismus der heterogenen Gasreaktionen eines wohldefinierten Bezugsobjektes. Ein solches ausgezeichnetes Bezugsobjekt glauben wir nun in der Phasengrenzlinie, einem Gebiete stark ungesättigten Charakters, sehen zu müssen, unter deren Zugrundelegung es tatsächlich gelingt, wie im Folgenden näher ausgeführt werden soll, ein vollständiges System von Gleichungen für die heterogenen Gasreaktionen herzuleiten. Hierdurch dürfte die Fragestellung gekennzeichnet sein. Ehe jedoch die Besprechung der Chemie der Phasengrenzlinie erfolgt, sollen in kurzen Zügen die wesentlichen bisher zur Theorie der Kontakt-Katalyse vorliegenden Vorstellungen skizziert werden.

Das Wesen der heterogenen Gasreaktionen ist darin zu sehen, daß die Reaktion nicht wie die homogene Gasreaktion zwischen Molekülen oder Atomen in der homogenen Gasphase, sondern nur zwischen Molekülen oder Atomen, die zuvor an der als Katalysator bezeichneten Oberfläche adsorbiert worden sind, stattfindet. Die adsorbierte Gasschicht ist als der eigentliche Sitz der Reaktion anzusehen, die Gasphase liegt außerhalb der Reaktion und wirkt lediglich als Reservoir, durch das die Konzentration der Moleküle in der Oberflächenschicht reguliert wird. Die als aktiv für die Reaktion in Betracht kommende Gasmenge ist gegeben durch die Menge des in Reaktionsbereitschaft befindlichen adsorbierten Gases. Wir sehen also, daß der Vorgang der Adsorption für die heterogenen Reaktionen von ganz besonderer Bedeutung ist. Über den Vorgang der Gasadsorption an festen Oberflächen, den zweidimensionalen Begrenzungen des Gases, hat Langmuir[1]) bereits 1912 klare Vorstellungen entwickelt. Nach ihm hat man sich das Atomgitter irgendeines festen Wandmaterials so vorzustellen, daß die die Gitterpunkte besetzenden Atome der obersten Gitterebene im Gegensatz zu denen in den tiefer liegenden valenzchemisch ungesättigt sind. Alle Gitterpunkte der obersten Ebene sind energetisch gleichberechtigt, keiner ist vor dem anderen irgendwie ausgezeichnet. Adsorption besteht nun darin, daß Gaspartikeln, die bei einem Stoß auf die Oberfläche treffen, unter Absättigung der freien Gittervalenzen an ihr festgehalten werden können. Die Zahl der so fixierten Gaspartikeln strebt asymptotisch einem Grenzwert zu, der durch die unimolekulare Belegung der Oberfläche gegeben ist. Im Gleichgewicht ist die Verdampfungsgeschwindigkeit der Partikeln von der bereits besetzten Oberfläche fort in den Gasraum hinein gleich der Kondensationsgeschwindigkeit der Gaspartikeln auf die noch freie Oberfläche. Bezeichnet p den Druck im dreidimensionalen Gase, σ den Bruchteil der bedeckten Oberfläche, so ist die Kondensationsgeschwindigkeit

$$v_1 = k_1 p (1 - \sigma),$$

die Verdampfungsgeschwindigkeit dagegen ist

$$v_2 = k_2 \sigma.$$

Im Gleichgewicht ist:

$$v_1 = v_2,$$

$$k_1 p (1 - \sigma) = k_2 \sigma$$

oder

$$\sigma = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = \frac{bp}{1 + bp},$$

wenn $k_1/k_2 = b$ den Adsorptionskoeffizienten bedeutet. Als Flächenkonzentration ausgedrückt, ergibt sich aus $\sigma = \eta \beta$:

$$\eta = \frac{b/\beta \cdot p}{1 + bp}.$$

β ist hierbei der Flächenbedarf pro Mol, eine primäre Voraussetzung der Sättigung bei unimolekularer Belegung. Diese Gleichung stellt die Langmuirsche Adsorptionsisotherme für den Übergang eines Gases aus dem dreidimensionalen Gasraum an die zweidimensionale Begrenzungsfläche desselben dar. Sie schließt die beiden Spezialfälle der schwachen und starken Adsorption ein, die später für uns noch von Bedeutung sein werden.

[1]) Vorgetragen von E. Pietsch in der Dezember-Sitzung 1928 der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin; s. hierzu auch Chem.-Ztg. 52, 1004 (1928).

[1]) S. hierzu C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, ins Deutsche übersetzt und erweitert von E. Pietsch und G. Wilcke, Leipzig 1928, sowie G.-M. Schwab, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen in: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Berlin 1928, Bd. 7, S. 276.

Digitized by Google

Im Falle schwacher Adsorption ist $\sigma \ll 1$, also $(1-\sigma) \sim 1$. Die Gleichung nimmt dann die Form

$$\sigma = bp$$

an, das heißt: die adsorbierte Gasmenge ist dem Gasdruck proportional.

Im Falle starker Adsorption ist

$$\sigma \approx 1,$$

die freie Oberfläche demnach

$$1-\sigma = 1/bp,$$

das heißt: sie ist umgekehrt proportional dem Gasdruck.

Die Geschwindigkeit der heterogenen Gasreaktionen, die homogen in der adsorbierten Phase ablaufen, ist nun proportional der Menge des adsorbierten Gases:

$$\frac{dx}{dt} = k\eta = \frac{k \cdot b/\beta \cdot p}{1+bp}.$$

Wir haben hier nur den einfachsten Fall behandelt, eine Komplizierung tritt sofort dann ein, wenn wir an Stelle eines Ausgangsgases mit dem Druck p etwa 2 Ausgangsgase mit den Drucken p_1 und p_2 oder aber eine zusätzliche Adsorption eines Reaktionsproduktes berücksichtigen. In allen diesen Fällen besteht aber eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem vorliegenden kinetischen Material und dessen Deutung auf Grund der Langmuirschen Theorie der unimolekularen Adsorptionsschichten.

Eine Schwierigkeit erwächst der heterogenen Katalytik von anderer Seite: Zahlreiche Beobachtungen an Katalysatoren, wie z. B. der Verlauf der Adsorptionswärmen nach der Besetzungsdichte, die verschiedene Beeinflußbarkeit von Adsorption und Reaktionsgeschwindigkeit, Erscheinungen bei der Vergiftung und der selektiven Katalyse, Einfluß von Zusätzen zum Katalysator (Mischkatalysatoren) und Vorgeschichte des Katalysators bleiben jedoch durch die Langmuirschen Vorstellungen, die ja mit einer vollständig homogenen Oberfläche arbeiten, ungedeutet. H. S. Taylor[1]) hat diesen Erscheinungen durch eine Differenzierung der Oberfläche in dem Sinne Rechnung getragen, daß man sich nach ihm eine Oberfläche so vorzustellen hat, daß aus den vollständig ausgebildeten Gitterebenen Gebilde stärker ungesättigten Charakters herausragen, die mit einer noch geringeren Anzahl von Valenzen an andere Gitterpunkte gebunden sind, und die infolge ihres ungesättigteren Charakters in der Mannigfaltigkeit adsorptionsfähiger Punkte ausgezeichnete Zentren darstellen. Einen Beweis für das Vorhandensein solcher besonders reaktiven Punkte, der sogenannten „extra lattice atoms", hat man z. B. in der hohen Temperaturempfindlichkeit von Katalysatoren weit unterhalb des Schmelzpunktes der Hauptmasse zu sehen. Diese besonders ungesättigten Gebiete sind nun nach H. S. Taylor nicht nur besonders adsorptionsfähig, sondern nur sie können auch gleichzeitig durch genügende Herabsetzung der potentiellen Energie der adsorbierten Partikeln, d. h. durch Herabsetzung der Bindungsfestigkeiten innerhalb derselben, aktivierend und damit reaktionsfördernd wirken. Die Vergiftung eines Katalysators, die im allgemeinen mit Reaktionshemmung bzw. Reaktionslähmung verknüpft ist, es sei z. B. auf die Versuche von Vavon und Husson[1]) verwiesen, beruht in Verfolg dieser Anschauung auf einer bevorzugten Adsorption des Giftes an eben diesen adsorptionsfähigsten Spitzen. Die katalytische Prozesse begünstigende Wirkung eines verstärkenden Zusatzes (Promotor oder Verstärker) wird darauf zurückgeführt, daß der Sinterungsprozeß durch diesen Stoff hintangehalten und somit die Zahl der Spitzen heraufgesetzt wird.

Diesen qualitativen Taylorschen Vostellungen läßt sich jedoch keine systematische Kinetik der heterogenen Katalyse zuordnen. Diese wird nach wie vor — trotz der veränderten Sachlage für den Katalysator — unter Zugrundelegung der homogenen Langmuirschen Katalysatoroberfläche, in der sämtliche Gitterpunkte adsorptiv und damit katalytisch gleichwertig sind, hergeleitet.

Von einer ganz anderen Seite, nämlich vom Studium des Krystallwachstums ausgehend, ist von Volmer und seiner Schule die Kenntnis der Erscheinungen in den 2-dimensionalen Phasengrenzen gefördert worden. Während Langmuir und Taylor implizite mit ortsfesten Adsorbatmolekeln arbeiten, konnte Volmer den direkten Nachweis führen, daß die unimolekularen Adsorptionsschichten als 2-dimensionale Gase mit in der Oberfläche frei beweglichen Molekülen anzusehen sind.

In einer Verknüpfung dieser beiden einander ziemlich unvermittelt gegenüberstehenden Vorstellungskomplexe, des Langmuir-Taylorschen einerseits und des Volmerschen andererseits möchten wir nun eine Vereinheitlichung der Theorie der Grenzphasenchemie sehen. Tatsächlich besitzen wir direkte experimentelle Hinweise, die eine solche Verknüpfung rechtfertigen. Felman und Adhikari[2]) aus der Volmerschen Schule haben einen Jod-Molekularstrahl auf eine Seite eines hängenden Quecksilbertropfens gerichtet. Dabei bildet sich auf dem ganzen Tropfen eine Schicht adsorbierten Jods, ohne daß es jedoch zur Bildung von HgJ_2 käme. Berührt man dagegen die entgegengesetzte Seite des Hg-Tropfens mit einem HgJ_2-Kristall und schafft dadurch die 3-Phasengrenzlinie HgJ_2–J-Adsorptionsschicht–Dampf, so verläuft an dieser Linie und nur an dieser Linie Reaktion unter Wachstum des Kristalls und Wanderung des adsorbierten Jods zur Reaktionslinie hin. Für die 2-dimensionale Beweglichkeit des Gases in der

[1]) H. S Taylor, Journ. physical Chem. **30**, 145 (1926); Proceed. Roy. Soc. A **108**, 105 (1925).

[1]) Vavon und Husson, Compt. rend. **175**, 277 (1922).

[2]) Felman und Adhikari, Ztsch. physikal. Chem. **131**, 347 (1928).

Digitized by Google

Fläche — die dritte Dimension schaltet als Freiheitsgrad infolge der Anziehung durch das Adsorbens aus — sprechen gleichfalls die interessanten Versuche von Volmer und Adhikari[1]) mit Benzophenon sowie die von Estermann[2]) mit Silber. Daß auch reine Gasreaktionen ihren Sitz in Phasengrenzlinien haben können, beweisen eindringlich die Versuche von Benton und Emmet[3]) über die Knallgasvereinigung an Ni sowie die von Larson und Smith[4]) über die an Ni und Cu. Beide Reaktionen sind zunächst, solange noch eine Oxydhaut auf Kosten des anwesenden Sauerstoffs im Wachsen begriffen ist, autokatalytisch, und ihre Geschwindigkeit wird plötzlich fast null, sobald diese Haut das ganze Metall bedeckt, also keine Umgrenzungslinie mehr besitzt, also keine Reaktion an der Phasengrenze Metalloxyd—Metall—Gasphase mehr möglich ist[5]). Es liegt nun nahe zu verallgemeinern und anzunehmen, daß stets bei heterogenen Gasreaktionen nicht die homogene Fläche, sondern lineare Inhomogeneitäten in ihr Sitz der Reaktion sind und die Rolle der Taylorschen aktiven Punkte spielen.

Cassel[6]) hat bereits 1926 eine derartige Auffassung in einer kurzen Mitteilung auf die Frage der Mischstoffkatalysatoren (Hopkalith) angewendet. Wir möchten jedoch glauben, daß dieser Vorstellung allgemeinere Gültigkeit zukommt, und daß auch bei Einstoffkatalysatoren derartige lineare Inkontinuitäten, wie Korngrenzen, Kristallkanten, Grenzen von Störungsstellen im Smekalschen Sinne energetisch ausgezeichnet und daher Träger der katalytischen Aktivität sind, und daß, wie in dem beschriebenem Beispiele der HgJ_2-Bildung, das adsorbierte reagierende Material sich kraft seiner 2-dimensionalen Beweglichkeit in der absorbierenden Fläche an solche Linien begibt.

Ehe man eine solche Verallgemeinerung vornimmt, muß geprüft werden, ob das veränderte Bild des Reaktionsmechanismus die Befunde über (Temperatur-,) Druck- und Zeitfunktion der Geschwindigkeit in ähnlich befriedigender Weise wiedergeben kann, wie die ältere Langmuirsche Auffassung.

Versucht man, eine Systematik der bis jetzt experimentell festgestellten Geschwindigkeitsgleichungen heterogener Gasreaktionen aufzustellen, so kommt man zur Unterscheidung folgender Hauptfälle[1]):

I. Ein Ausgangsgas A mit dem Drucke p.

1. Keine Hemmung durch Reaktionsprodukte:
   a) A wird schwach adsorbiert: erste Ordnung: $dx/dt = kp$;
   b) A wird mittelstark adsorbiert, der Verlauf der ganzen Isotherme muß berücksichtigt werden: „gebrochene" Ordnung: $dx/dt = kp/(1+bp)$;
   c) A wird stark adsorbiert: nullte Ordnung: $dx/dt = k$.
2. Hemmung durch ein Reaktionsprodukt B des Druckes p′:
   a) A wird schwach, B mittelstark adsorbiert: mittelstarke Hemmung bei erster Ordnung:
   $$\frac{dx}{dt} = kp \cdot \frac{1}{1+b'p'};$$
   b) A wird schwach, B stark adsorbiert: starke Hemmung bei erster Ordnung:
   $$\frac{dx}{dt} = kp \cdot \frac{1}{p'};$$
   c) A und B werden stark adsorbiert: starke Hemmung bei „gebrochener Ordnung":
   $$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{bp + b'p'}.$$

II. Zwei Ausgangsgase A und B der Drucke p bzw. p′.

1. Keine Hemmung durch Reaktionsprodukte:
   a) A und B werden schwach adsorbiert: bimolekulare Reaktion: $dx/dt = kpp'$;
   b) A wird schwach, B mittelstark adsorbiert: bimolekulare Reaktion: $dx/dt = kpp'/(1+b'p')^2$;
   c) A wird schwach, B stark adsorbiert: bimolekulare Reaktion: $dx/dt = kpp'/p'^2 = kp/p'$.
2. Hemmungen durch Reaktionsprodukte:

Zu 2 gehört nur der komplizierte Fall der Oxydation von SO_2 zu SO_3 an Pt, den Bodenstein und Fink[2]) untersucht haben. In diesem Falle ist A gar nicht mehr wirksam adsorbiert, die Reaktion spielt sich nur an dem von SO_3 freigelassenen Teil ab.

III. Sonstige Fälle (Adsorption an qualitativ verschiedenen Bezirken).

   a) A wird schwach, B mittelstark adsorbiert:
   $$\frac{dx}{dt} = kp \cdot \frac{p'}{1+b'p'};$$
   b) (bei 2 Ausgangsgasen) A wird schwach, B stark adsorbiert:
   $$dx/dt = kp;$$

[1]) Volmer und Adhikari, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 46 (1926).

[2]) Estermann, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 403 (1923).

[3]) Benton und Emmet, Journ. Am. Soc. **46**, 2728 (1924).

[4]) Larson und Smith, Journ. Am. Soc. **47**, 346 (1925).

[5]) Ganz in dieselbe Richtung weisen auch die Bredig-v. Antropoffschen Beobachtungen der Lokalisation des Hydroperoxyd-Zerfalls an Quecksilber auf die Umgrenzungslinie einer Oxydhaut. Vgl. die hierauf bezügliche Bemerkung in G.-M. Schwab und E. Pietsch, „Zur Topochemie der Kontakt-Katalyse II", Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 262 (1929).

[6]) Cassel, Naturw. **14**, 103 (1926).

[1]) Vgl. hierzu G.-M. Schwab, Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiete der heterogenen Gasreaktionen in: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Berlin 1928, Bd. 7, S. 293.

[2]) Bodenstein und Fink, Ztschr. physikal. Chem. **60**, 1 (1907).

Digitized by Google

c) A und B werden mittelstark adsorbiert:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{kp}{1+bp} \cdot \frac{p'}{1+b'p'}.$$

Für alle diese experimentell vorkommenden Fälle liefert nun die Langmuirsche Theorie anschauliche Deutungen, und zwar sowohl unter der Annahme von Reaktion in der 2-dimensionalen Adsorptionsschicht (homogene Reaktion) als auch unter der Annahme von Stoßvorstellungen, d. i. bei Stoß von Gaspartikeln aus dem 3-dimensionalen Gase auf die 2-dimensionale Fläche. Es ist dabei gleichgültig, ob man die ursprüngliche Langmuirsche Annahme ortsfester Adsorbatmolekeln oder aber die der Beweglichkeit des 2-dimensionalen Adsorbats macht. Lediglich Fall IIIc macht besondere Schwierigkeiten. Er ist nur durch die unsympatische Zusatzannahme ortsfester Adsorption an benachbarten Oberflächenpunkten verständlich.

Es ist nun unsere Aufgabe, diese Reaktionsmechanismen aus der Fläche in die Linie, d. h. in Adsorbate an aktiven linearen Gebilden zu verlegen. Um aber hernach alle denkmöglichen Fälle durchdiskutieren zu können, wollen wir gleich noch einen Schritt weiter gehen und auch noch die Reaktionen bei Stoß aus dem 1-dimensionalen Gase auf einen aktiven Punkt in unsere Betrachtung einbeziehen. Da die Geschwindigkeit der Reaktion in homogener Phase gegeben ist durch die Isotherme, die die reaktive Phase mit dem 3-dimensionalen Gase verbindet, die Geschwindigkeit der Stoßreaktion dagegen durch die Kombination der betreffenden Hertz-Knudsen-Stoßgleichung — die einen Ausdruck liefert für die pro Zeiteinheit auf die Einheit der Oberfläche auftreffende Masse des Gases — mit der die stoßende Phase mit dem 3-dimensionalen Gase verbindenden Isotherme (wobei der unbesetzte [unblockierte] Teil der gestoßenen Phase aus der diese mit dem 3-dimensionalen Gase verbindenden Isotherme entnommen wird), so müssen wir, um unsere Überlegungen quantitativ durchführen zu können, die hierzu erforderlichen Isothermen, Stoßgleichungen und Zustandsgleichungen, die teilweise bisher nirgends vorliegen, neu ableiten. Diese Ableitung soll in vorliegender Publikation, die besonders die begriffliche Seite des Problems betont, nicht gebracht werden; sie ist an anderer Stelle erfolgt[1]). Hier kann es sich nur darum handeln, die Entwicklung in großen Zügen zu geben.

Wir wollen bei unseren Betrachtungen uns hinfort folgender Bezeichnungen bedienen: die Isotherme, die die Adsorption der Gaspartikeln aus dem 3-dimensionalen Gase an der Fläche wiedergibt, wollen wir als 3 — 2-Isotherme bezeichnen; da die Gase in den verschiedenen Phasen ideal bzw. unideal sein können, so wollen wir der Dimensionsbezeichnung zur Kennzeichnung der Idealität den Buchstaben i bzw. u hinzufügen und so z. B. von einer 3i — 2u-Isotherme sprechen bei Adsorption aus einem 3-dimensionalen idealen Gase an eine Fläche, an der bereits starke Adsorption stattgefunden hat. Ein so beschaffenes Adsorbat ist nämlich als unideales 2-dimensionales Gas im Volmerschen Sinne aufzufassen. Analog werden wir auch von 3 — 2-Hertz-Knudsen-Gleichungen usf. sprechen und darunter z. B. den Stoß aus dem 3-dimensionalen Gase auf die 2-dimensionale Fläche verstehen.

Für die Übertragung des Reaktionsmechanismus aus der Fläche in die Linie ist bei Reaktionen in homogener Phase die Kenntnis einer der Adsorptionsisothermen analogen Gleichung erforderlich, die die mit der Flächenkonzentration im Gleichgewicht stehende lineare Konzentration angibt. Der Vorgang der Anreicherung in der Linie sei zum Unterschied von der Adsorption als Adlineation, die entsprechende Isotherme, etwa die 2—1-Isotherme, als Adlineationsisotherme bezeichnet.

Neben den bekannten Langmuirschen Adsorptionsisothermen 3i — 2i, 3i — 2u haben wir auf kinetischem Wege neu abgeleitet die Adlineationsisothermen 2i — 1i, 2u — 1i, 2i — 1u, 2u — 1u. Durch Kombination ergeben sich noch die Isothermen 3i — 1i und 3i — 1u. Isothermen 1 — 0 sind bereits physikalisch gegenstandslos.

In den 2—1-Isothermen haben wir also begrifflich eine Reduzierung der Dimensionen der Adsorptionsisotherme vorgenommen.

Während die Adsorptionsisotherme, wie Tabelle 1 zeigt, eine Beziehung zwischen der Flächenkonzentration η und dem Druck p des ideal-3-dimensionalen Gases als Maß seiner Konzentration liefert, stellen die Adlineationsisothermen in analoger Weise eine Verknüpfung der Linearkonzentration ξ mit der Flächenkonzentration η dar. An Stelle des Flächenbedarfs β der Moleküle tritt hier ein entsprechender Längenbedarf δ (Molekeldurchmesser × Loschmidtsche Zahl) auf. b bzw. b* sind die Ad-

Tabelle 1.

Dimensionen / Idealitäten	3—2	2—1	3—1
ideal — ideal	$\eta = \frac{b}{\beta} p$	$\xi = \frac{b^*}{\delta} \eta$	$\xi = \frac{bb^*}{\beta\delta} p$
ideal — unideal	$\eta = \frac{\frac{b}{\beta} p}{1+bp}$	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1+b^*\eta}$	$\xi = \frac{\frac{bb^*}{\beta\delta} p}{1+\frac{bb^*}{\beta} p}$
unideal — ideal	—	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1-\beta\eta}$	—
unideal — unideal	—	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta} \eta}{1-\beta\eta+b^*\eta}$	—

[1]) G.-M Schwab und E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 385 (1929).

Digitized by Google

sorptions- bzw. Adlineationskonstanten k_1/k_2. Durch Verknüpfung beider Isothermengruppen gelangt man zu den 3—1-Isothermen, die direkt die lineare Konzentration mit dem Druck des 3-dimensionalen Gases in Beziehung bringen.

Die auf rein kinetischen Annahmen fußenden Überlegungen haben an Sicherheit dadurch bedeutend gewonnen, daß sie unter Benutzung der Zustandsgleichungen durch einen Kreisprozeß auch thermodynamisch fundiert werden konnten. Volmer hat unter Benutzung seiner Zustandsgleichung für das 2-dimensionale Gas bereits die Langmuir-Isotherme thermodynamisch abgeleitet, jedoch konnte er diese Ableitung nur unter der Vernachlässigung durchführen, daß der Flächenbedarf klein gegen die Fläche pro Mol angesetzt wurde. Wir haben hierfür eine andere thermodynamische Ableitung gegeben, durch die die Langmuir-Isotherme gleichfalls erhältlich ist[1]). Auf analogem Wege haben wir die Adlineationsisotherme thermodynamisch abgeleitet. Dazu ist die Kenntnis der Zustandsgleichung des 1-dimensionalen Gases erforderlich, die wir gleichfalls, sowohl für das ideale wie unideale Gas, abgeleitet haben.

Aus der tabellarischen Zusammenstellung der Zustandsgleichungen in Tabelle 2 ist der formal

[1]) Durch Herrn H. Cassel freundlichst darauf aufmerksam gemacht, finden wir bei genauerer Diskussion, daß (entgegen unserer ursprünglichen Darstellung in Ztschr. physikal. Chem. B 1, 385 [1929]) unsere Ableitung die Volmersche Vereinfachung ebenfalls implizite enthält.

Tabelle 2.

Idealität \ Dimensionen	3-dimensional	2-dimensional	1-dimensional
ideal	$pv = RT$	$\Phi\Omega = RT$	$\Psi l = RT$
unideal	$p(v-b) = RT$	$\Phi(\Omega-\beta) = RT$	$\Psi(l-\delta) = RT$

gleiche Aufbau der Gleichungen für 3, 2 und 1 Dimension zu ersehen. Dem 3-dimensionalen Druck p entspricht für 2 Dimensionen die Größe Φ, die einen Ausdruck für die Verminderung der Oberflächenspannung $\sigma_0 - \sigma$ durch Adsorption darstellt. Für eine Dimension stellt Ψ die 1-dimensionale Druckkraft als Verminderung der Zugspannung in der Linie durch Adlineation dar. v ist das Mol-Volumen, Ω die Fläche, l die Linienlänge pro Mol.

Für die Kinetik der Stoßreaktionen ist die Kenntnis der Stoßgleichungen erforderlich, die von Hertz und Knudsen bereits für den Stoß aus dem (3-dimensionalen) Gase auf die (2-dimensionale) Fläche abgeleitet worden sind. Für den Stoß aus der 2-dimensionalen Fläche auf die 1-dimensionale Phasengrenzlinie bzw. aus der 1-dimensionalen Linie auf einen ausgezeichneten aktiven Punkt der Linie liegen sie bisher nicht vor. Wir haben diese Gleichungen sowohl für ideale als auch für unideale stoßende Phasen gleichfalls abgeleitet, also die Gleichungen 2i — 1, 2u — 1, 1i — 0 und 1u — 0.

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 3 geht auch hier der formal gleiche Bau der Gleichungen für sämtliche untersuchten Dimensionen hervor:

Tabelle 3.

Idealität \ Dimensionen	3 – 2	2 – 1	1 – 0
Stoßende Phase ideal	$m = p\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$	$m^* = \eta\sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \xi\sqrt{\frac{MRT}{4}}$
Stoßende Phase unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1-\eta\beta}\sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1-\xi\delta}\sqrt{\frac{MRT}{4}}$

Tabelle 4.

Idealitäten \ Dimensionen	3 – 2	2 – 1	3 – 1
ii′ — uu′	$\eta = \frac{\frac{b}{\beta}\cdot p}{1+bp+b'p'}$	$\xi = \frac{\frac{b^*}{\delta}\cdot\eta}{1+b^*\eta+b^{*\prime}\eta'}$	$\xi = \frac{\frac{bb^*}{\beta\delta}\cdot p}{1+\frac{bb^*}{\beta}p+\frac{b'b^{*\prime}}{\beta'}p'}$

Tabelle 5.

Idealitäten \ Dimensionen	3 – 2	2 – 1	1 – 0
Stoßendes Gas ideal, verdrängendes Gas unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1-\eta'\beta'}\sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1-\xi'\delta'}\sqrt{\frac{MRT}{4}}$
Stoßendes Gas unideal, verdrängendes Gas unideal	—	$m^* = \frac{\eta}{1-\eta\beta-\eta'\beta'}\sqrt{\frac{MRT}{4\pi}}$	$m^{**} = \frac{\xi}{1-\xi\delta-\xi'\delta'}\sqrt{\frac{MRT}{4}}$

Digitized by Google

Für den bekannten Fall 3—2 z. B. hat man seit Hertz und Knudsen[1]) die Beziehung zwischen m, der pro Sekunde auf einen cm² der Fläche stoßenden Masse und einem Ausdruck, in dem p den 3-dimensionalen Druck und M das Molekulargewicht des stoßenden Gases bedeutet. Analog sind m* und m** die pro Sekunde auf einen cm der Linie bzw. auf einen Punkt stoßenden Massen.

Durch die Aufstellung dieser Gruppen von Isothermen und Stoßgleichungen haben wir uns das Rüstzeug für die kinetische Behandlung der heterogenen Reaktionen mit einem Ausgangsgase geschaffen. Um auch Reaktionen behandeln zu können, bei denen die Konzentration von zwei Gasen von Einfluß auf die Geschwindigkeit ist, also sowohl die Fälle der Selbsthemmung durch ein Reaktionsprodukt, als auch die Fälle mit zwei Ausgangsgasen, haben wir analog die binären Isothermen und Stoßgleichungen abgeleitet, die in den Tabellen 4 und 5 auf S. 139 zusammengestellt sind, und aus denen ersichtlich ist, daß hier neben den Konzentrationen, Drucken und dem Flächen- bzw. Linienbedarf für das eine Gas auch noch die entsprechenden Größen für das andere Gas als gestrichene Größen auftreten.

Hiermit haben wir uns nun sämtliche mathematischen Vorbedingungen geschaffen, um nunmehr alle denkmöglichen kinetischen Fälle sowohl für Reaktionen in homogener Phase als auch für Stoßreaktionen quantitativ darstellen zu können.

Tabelle 6 stellt die Reaktionsmöglichkeiten bei einem Ausgangsgas ohne Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsprodukte dar, wenn man als reaktiv der Reihe nach die Fläche, die Linie und den Punkt ansieht:

Tabelle 6.

Annahme Fläche	Annahme Linie	Stoß auf Fläche	Reaktion in der Fläche	Stoß auf Linie	Reaktion in der Linie	Stoß auf Punkt
i	i	I 1a	I 1a	I 1a	I 1a	I 1a
i	u	I 1a	I 1a	I 1b	I 1b	I 1a
u	i	I 1b	I 1b	I 1a	I 1a	I 1a
u	u	I 1b	I 1b	I 1b	I 1b	I 1a

I 1a = kp I 1b = $\frac{kp}{1+bp}$

Wir sehen daß Reaktion gebrochener oder nullter Ordnung nur möglich ist, wenn

1) bei Reaktionen in homogener Phase das Gas in der reaktiven Phase unideal ist, unabhängig von seiner Idealität in der übergeordneten Phase;

2) bei Stoßreaktionen das Gas in der gestoßenen Phase unideal ist; Unidealität in der stoßenden Phase bedeutet keine Änderung gegenüber dem idealen Gase.

Tabelle 7 stellt die Reaktionsmöglichkeiten bei einem Ausgangsgas unter Hemmung durch ein Reaktionsprodukt dar:

[1]) Vgl. Knudsen, Ann. Phys. (4) 28, 999 (1909).

Tabelle 7.

Annahme Fläche	Annahme Linie	Stoß a. Fläche Fläche blockiert	Rk. i. d. Fläche Verdrängung a. Fläche	Stoß auf die Linie Verdr. a. Fl., Linie frei	Stoß auf die Linie Verdr. a. Fl., Linie blockt.	Stoß auf die Linie Verdr. a. Fl., k. Linie blockt.	Rk. i. Linie Verdrängung a. Linie	Stoß a. Punkt Verdrängung a. Linie
i i'	i i'	—	—	—	—	—	—	—
i i'	i u'	—	—	—	—	I 2a	I 2a	I 1a
i i'	u u'	—	—	—	—	I 2c	I 2c	I 1a
i u'	i i'	I 2a	I 2a	I 1a	—	—	—	—
u u'	i i'	I 2c	I 2c	I 1a	—	—	—	—
i u'	i u'	I 2a	I 2a	—	I 2a	—	I 2a	I 1a
i u'	u u'	I 2a	I 2a	—	I 2c	—	I 2c	I 1a
u u'	i u'	I 2c	I 2c	—	I 2a	—	I 2a	I 1a
u u'	u u'	I 2c	I 2c	—	I 2c	—	I 2c	I 1a

— = Hemmung nicht denkbar; I 1a = kp; I 2a = $\frac{kp}{1+b'p'}$; I 2c = $\frac{kp}{1+bp+b'p'}$

Faßt man das Auftreten des reagierenden Gases in dem Hemmung ausdrückenden Nenner als Selbsthemmung auf, so läßt sich sagen:

1) Bei Annahme von Reaktionen in der homogenen Phase wirken alle Gase hemmend, die in der reaktiven Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der übergeordneten Phase.

2) Bei Stoßreaktionen wirken alle Gase hemmend, die in der gestoßenen Phase unideal sind. Auch hier bedeutet Unidealität in der stoßenden Phase, d. h. Verdrängung aus dieser, keine Hemmung. In diesem Falle kann sich also trotz starker Adsorption der Reaktionsprodukte ungehemmte monomolekulare Reaktion ergeben.

Tabelle 8 endlich stellt die Möglichkeiten für zwei Ausgangsgase ohne Hemmung dar:

Tabelle 8.

Annahme Fläche	Annahme Linie	Doppelstoß auf Fläche	Stoß auf Adsorbat	bimol. Rk. i. d. Fläche	Doppelstoß auf Linie	Stoß auf Adlineat	bimol. Rk. i. d. Linie	Doppelstoß auf Punkt
i i'	i i'	II 1a	II 1a	II 1a	II 1a	I 1a	II 1a	II 1a
i i'	i u'	II 1a	II 1a	II 1a	II a	II a	II 1b	II 1a
i i'	u u'	II 1a	II 1a	II 1a	II a	II a	II 1b	II 1a
i u'	i i'	II a	II a	II 1b	I 1a	I 1a	I 1a	I 1a
u u'	i i'	II a	II a	II 1b	I 1a	I 1a	I 1a	I 1a
i u'	i u'	II a	II a	II 1b	III a	II a	II 1b	II 1a
i u'	u u'	III a	II a	II 1b	III a	II a	II 1b	II 1a
u u'	i u'	III a	III a	II 1b	III a	III a	II 1b	II 1a
u u'	u u'	III a	III a	II 1b	III a	III a	II 1b	II 1a

II 1a = kpp'; II 1b = $\frac{kpp'}{(1+bp+b'p')^2}$; III a = $\frac{kpp'}{1+bp+b'p'}$

Wir sehen, daß Abweichung von der 2. Ordnung diejenigen Gase durch ihr Auftreten im Nenner bewirken, die bei Annahme von Reaktionen in homogener Phase in der reaktiven Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der übergeordneten Phase, und die bei Stoßreaktionen in

Digitized by Google

der gestoßenen Phase unideal sind, unabhängig von ihrer Idealität in der stoßenden Phase. Von den Stoßvorstellungen wird die des „Doppelstoßes" als sehr unwahrscheinlich auszuschalten sein.

Betrachten wir endlich noch den Fall zweier Ausgangsgase ohne Hemmung durch die Reaktionsprodukte dagegen mit Selbsthemmung besonderer Art, also den schon eingangs (s. S. 138) erwähnten Fall IIIc, der die Reaktionen

$$H_2 + N_2O = H_2O + N_2 \text{ an Au}$$

sowie

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO \text{ an W}$$

umfaßt. Diese Reaktionen lassen sich weder durch Stoßvorstellungen noch durch Vorstellungen homogener Reaktionen der bisher benutzten Art verstehen. Als eine mögliche Deutung wurde schon darauf hingewiesen, daß die Reaktionen in der Fläche sich nur bei Adsorption beider Gase an verschiedenartigen einander benachbarten Punkten der Fläche deuten lassen. Nunmehr tritt als weitere Deutung hinzu die Möglichkeit der Adlineation beider Gase aus zwei nur je eines von ihnen adsorbierenden Flächen heraus an beiden einander nicht beeinflussenden Seiten ihrer gemeinsamen Grenzlinie und Reaktion an dieser. Beim Übergang von der Fläche zur Linie münden beide Vorstellungen in die einer Adlineation an einander benachbarten, aber voneinander unabhängigen Punkten der Linie.

Wir kommen nunmehr zum Schluß und wollen zusammenfassen: Wir sahen, daß zwei verschiedene Anschauungen zum Ziele führen, nämlich die „Stoßvorstellungen" sowie die der homogenen Reaktion. Bei Reaktionen mit einem Ausgangsgase mit oder ohne Hemmung sind beide Vorstellungen völlig gleichbedeutend und führen zu identischen Ausdrücken, da die Zahl der Stöße auf die freie Oberfläche durch einen gleichgestalteten Ausdruck gegeben ist wie die Adsorption bzw. Adlineation, die ja schließlich auch als Stoß mit langer Verweilzeit aufgefaßt werden kann. Bei Reaktionen mit zwei Ausgangsgasen ist insofern ein Unterschied vorhanden, als der Stoß auf die besetzte Oberfläche bzw. Linie einen anderen Ausdruck liefert als die bimolekulare homogene Reaktion des Adsorbats bzw. Adlineats. Da nun beide Ausdrücke experimentellen Formeln entsprechen, so läßt sich eine allgemeingültige Bevorzugung einer der beiden Vorstellungen nicht rechtfertigen.

Alles über diese beiden Arten von Reaktionen Gesagte gilt, wie aus den abgeleiteten Formeln zu ersehen ist, in exakt gleicher Weise, ob man sich nun ihren Ablauf wie bisher in der Fläche des Katalysators denkt, oder ob man ihn auf Phasengrenzlinien in ihr beschränkt. Es ist also durch diese Überlegungen quantitativ bewiesen worden, daß die kinetischen Tatsachen mit der Verlegung der Reaktion aus der Fläche in deren Begrenzungslinien, die ja durch die Versuche von Felman und Adhikari, Larson und Smith, Benton und Emmet, Bredig und v. Antropoff u. a.[1]) gefordert wird, in keinem Punkte in Widerspruch steht.

Da demnach die Verlegung der Reaktion in die Phasengrenzlinien reaktionskinetisch durchaus zulässig ist, entfällt bei ihrer Annahme die Inkonsequenz, auf die wir eingangs schon besonders hingewiesen haben, die bisher darin lag, daß man für die Darstellung der katalytischen Kinetik die Annahme homogener Langmuirscher Oberflächen zugrundelegte, für die Deutung zahlreicher anderer Erscheinungen aber, die sich auf die Aktivität des Katalysators und ihre Veränderlichkeiten beziehen, ohne Rücksicht auf die Kinetik aktivere Gebiete, d.h. inhomogene Oberflächen — Taylorsche aktive Punkte — einführte. Wir können nämlich jetzt die aktiven Zentren als in sich homogene Linien interpretieren, eine Deutung, durch die die kinetischen Gesetze in der bisherigen Form, wie hier gezeigt werden konnte, ihre Gültigkeit behalten, auch wo das Vorhandensein aktiverer Gebiete nachgewiesen ist.

Legt man nun diese Auffassung zugrunde, so erfährt das Versuchsmaterial, das qualitativ das Vorhandensein aktiverer Gebiete ergeben hat, eine weitgehende Präzisierung der Aussagen. Es lassen sich nämlich jetzt experimentell direkt meßbare Größen, wie die Überschußenergie der aktiven Zentren[2]), die Vermehrung oder Verminderung der Aktivität durch Verstärkung, Vergiftung, Sinterung und ähnliches, die bisher eines quantitativ bestimmten Bezugsobjektes entbehrten, ganz scharf definierten physikalischen Begriffen wie Adlineationswärme, relative Gesamtlänge der aktiven Linien und Ähnlichem zuordnen. In der Ermöglichung einer solchen Verschärfung der Begriffe sehen wir den heuristischen Nutzen unserer Überlegungen, und wir hoffen, daß sie zur Auffindung strenger Gesetze über die bisher meist nur qualitativ behandelten katalytischen Aktivitäten beitragen werden.

München und Berlin, den 1. Januar 1929.

---

[1]) Vgl. hierzu auch G.-M. Schwab und E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 262 (1929).

[2]) Ansätze zu einer Bestimmung der Überschußenergie liegen in der Arbeit von Almquist und Black, Journ. Am. Soc. **48**, 2814, 2820 (1926) vor.

(Eingegangen am 15. Januar 1929.)

Digitized by Google

ÜBER DIE OXYDATION DES KUPFERS BEI HOHER TEMPERATUR.

Von *W. Feitknecht.*

1. Einleitung.

Die Oxydation des Kupfers ist schon des öftern untersucht worden: Bei tieferen Temperaturen haben besonders Tammann und seine Schüler[1]) darüber gearbeitet; für höhere Temperaturen liegt eine umfangreiche Arbeit von Pilling und Bedworth[2]) vor, deren Ergebnisse von Dunn[3]) theoretisch ausgewertet wurden.

Alle diese Arbeiten führen zum Schluß, daß die Geschwindigkeit der Oxydation bedingt ist durch die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff durch die gebildete Oxydschicht hindurchdiffundiert. Unstimmigkeiten bestehen insofern, als die Gesetze, nach denen diese Diffussion stattfinden soll, bei den verschiedenen Autoren andere sind.

Folgt die Diffussion des Sauerstoffs durch die gebildete Schicht dem einfachen Diffusionsgesetz, so muß die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Zeit einem parabolischen Gesetz gehorchen:

$$x^2 = K \cdot t,$$

wobei:

x = Gewichtszunahme
t = Zeit
K = eine Konstante.

Dunn folgert aus seinen Versuchen, daß dieses Gesetz erfüllt sei. Unterzieht man aber seine Kurven einer genaueren Kontrolle, so ergibt sich, daß sie dieser parabolischen Gleichung nicht streng folgen.

Nach Tammann läßt sich die Oxydationsgeschwindigkeit durch eine exponentielle Gleichung wiedergeben, doch sind die Konstanten in dieser Gleichung bei verschiedenen Schichtdicken verschieden. Bei tiefen Temperaturen besteht also für die Oxydationsgeschwindigkeit kein einfaches Gesetz, weil die Oxydschichten Veränderungen erleiden und sich die Durchlässigkeit für Sauerstoff ändert.

Für hohe Temperaturen (600° bis 1000°) fanden Pilling und Bedworth das parabolische Gesetz erfüllt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten K der parabolischen Gleichung sollte eine Gleichung gelten von der Form:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Dunn, der diese Formel näher begründet hat, glaubte aus den Zahlen von Pilling und Bedworth schließen zu dürfen, daß dieses Gesetz wirklich Gültigkeit besitze.

Eigene Versuche, die ihren Anstoß durch eine technische Frage erhalten hatten, zeigten, daß, was die ersten Stadien der Oxydation anbelangt, die Geschwindigkeit dem einfachen parabolischen Gesetz nicht folgt. Ebensowenig bestätigte sich die Formel für die Temperaturabhängigkeit der Oxydationskonstante K. In beiden Fällen war der Grund für die Abweichungen in der Veränderung der Oxydschicht zu suchen. Diese Veränderungen der Oxydschicht ließen sich mikroskopisch leicht verfolgen, weshalb die Oxydationsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen von Druck und Temperatur Hand in Hand mit der Verfolgung der Strukturänderungen einer weiteren Untersuchung unterworfen wurde.

2. Ausführung der Versuche.

Das Erhitzen der Kupferstücke erfolgte in einem Heräusröhrenofen. Die Stücke wurden in den kalten Ofen eingeführt und unter Einleiten von Kohlensäure auf die gewünschte Temperatur gebracht. Hierauf wurde Sauerstoff oder ein Gemisch von Sauerstoff mit einem inerten Gas, meistens Stickstoff, eine bestimmte Zeit darübergeleitet und nachher wieder im Kohlensäurestrom erkalten gelassen.

Das Kupferblech war 1 mm dick und wurde bei den ersten Versuchen und hohen Sauerstoffdrucken in der Größe von ungefähr 5 auf 1,2 cm, bei den Versuchen mit kleinen Sauerstoffdrucken in der Größe von 1,5 auf 1,2 cm verwendet. Vor dem Versuch wurden sie mit feinem Schmirgelpapier abgerieben und genau ausgemessen.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt/Pt-Ir Thermoelement.

Kontrollversuche ergaben, daß die Stücke schon beim Anheizen eine geringe Oxydation erfuhren, auch wenn die Kohlensäure durch Überleiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff gereinigt wurde, und eine Gewichtszunahme von etwa 0,5 mg erlitten. Bei der noch sehr kleinen Dissoziation der Kohlensäure bei 1020° (Dissoziationsgrad von CO_2 bei 1000° $= 2{,}5 \cdot 10^{-7}$) erscheint es am wahrscheinlichsten, daß dieser Sauerstoff aus dem Porzellanrohr stammte, oder von außen durch dieses hineindiffundierte.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen. Bei Gasgemischen wurde er mit Stickstoff, bei einigen Versuchen auch mit Kohlensäure vermischt. Die Gase wurden durch Strömungsmanometer mit geeigneten empirisch geeichten Kapillaren geschickt und das gewünschte Verhältnis eingestellt. Der Stickstoff wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und von Sauerstoffresten durch Überleiten über glühendes Kupfer sorgfältig gereinigt.

Die Gewichtszunahme war im untersuchten Temperatur- und Druckgebiet genügend groß, um

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **123**, 197 (1923), **128**, 179 (1923), **152**, 149 (1926), **169**, 43 (1927). Ferner Vernon, Journ. of chem. Soc. 1926, 2273.
[2]) Journ. Inst. Metals **29**, 529 (1923).
[3]) Proc. Roy. Roc. A III 211 (1926).

Digitized by Google

mit Hilfe einer gewöhnlichen Analysenwage bestimmt werden zu können.

Die Stücke wurden zur späteren mikroskopischen Untersuchung sorgfältig aufbewahrt.

3. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Zeit.

Die Gewichtszunahmen in Abhängigkeit von der Zeit ist für verschiedene Temperaturen in Fig. 1 eingetragen. Die Kurven zeigen parabolischen Verlauf, doch ist das Anfangsstück zu steil für eine einfache quadratische Parabel. Berechnet man K aus der Gleichung:

$$x^2 = K \cdot t,$$

so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1.

t in Min.	K (1020°)	K (950°)	K (850°)
2,5	$16{,}36 \cdot 10^{-6}$	$4{,}49 \cdot 10^{-6}$	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$
5	9,83	3,85	0,76
15	7,49	2,86	0,66
30	6,77	2,64	0,67
45	6,73	2,53	0,68
60	6,45	2,46	0,64

K ist nach dieser Zusammenstellung keineswegs konstant, sondern nimmt anfänglich mit der Zeit rasch ab, um sich nachher einem konstanten Wert zu nähern. Bei genügend langer Oxydation erhält man also aus der parabolischen Gleichung eine für die Oxydationsgeschwindigkeit charakteristische Konstante. Die Versuchsdauer von einer Stunde ist gerade noch etwas kurz, doch können zu den folgenden Vergleichen diese Werte ohne zu große Fehler herangezogen werden.

Die Abnahme von K mit der Dauer des Erhitzens muß auf eine Abnahme der Durchlässigkeit der Oxydschicht zurückgeführt werden. Die Veränderungen werden aber schon nach kurzer Zeit klein, so daß die Durchlässigkeit nachher konstant wird.

4. Einfluß der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit.

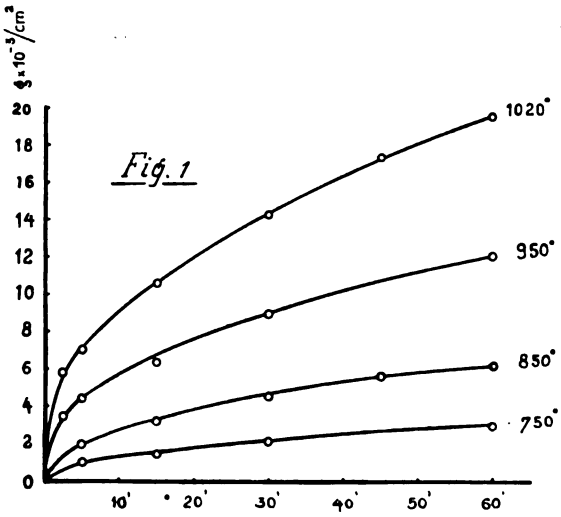
Trägt man rein empirisch den log der nach Gleichung 1 erhaltenen K als Ordinate, die Temperatur als Abszisse auf, so lassen sich die so erhaltenen Punkte durch eine Gerade verbinden. Als tiefste Temperatur wurde 650° berücksichtigt (Fig. 2).

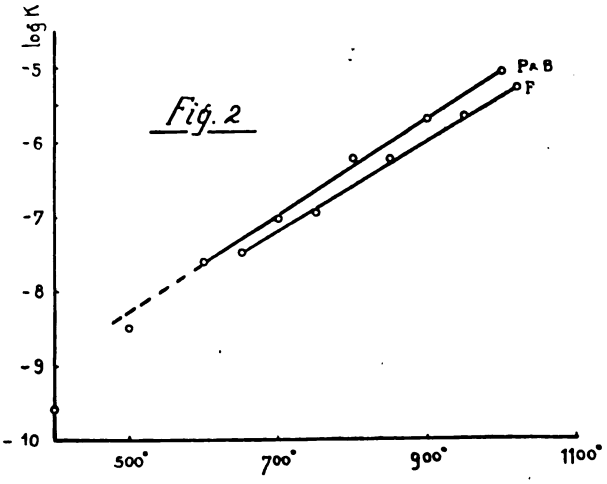
Zum Vergleich sind auch die Resultate von Pilling und Bedworth in dem Diagramm eingetragen. Wie man sieht, laufen die beiden Geraden annähernd parallel; der Unterschied im Absolutwert ist wahrscheinlich auf die Verschiedenheit des verwendeten Kupfers zurückzuführen, denn wie Pilling und Bedworth fanden, ist der Reinheitsgrad des Metalles von großem Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit.

Im Temperaturintervall von 1020°—600° folgt also die Geschwindigkeitskonstante ziemlich gut dem empirischen Gesetz:

$$K = a \cdot e^{b \cdot T}.$$

Unterhalb 600° liegen die aus Pilling- und Bedworths-Werten erhaltenen Punkte unter der Geraden der Fig. 2.





Wie in der Einleitung hervorgehoben, verlangt die Theorie eine geradlinige Abhängigkeit des log K von der reziproken Temperatur. In Fig. 3 ist als Ordinate log K, als Abszisse 1/T aufgetragen. Die eigenen und die aus den Werten von Pilling und Bedworth errechneten Punkte ergeben zwei annähernd parallele Kurven, die aber erheblich von der theoretisch geforderten Geradlinigkeit abweichen.

Dunn[1]) hatte aus den Werten von Pilling und Bedworth zwei Gerade konstruiert, die sich unter einem gewissen Winkel schnitten. Fig. 3 zeigt aber deutlich, daß es sich um eine glatte Kurve ohne Knickpunkte handelt.

[1]) loc. cit.

Digitized by Google

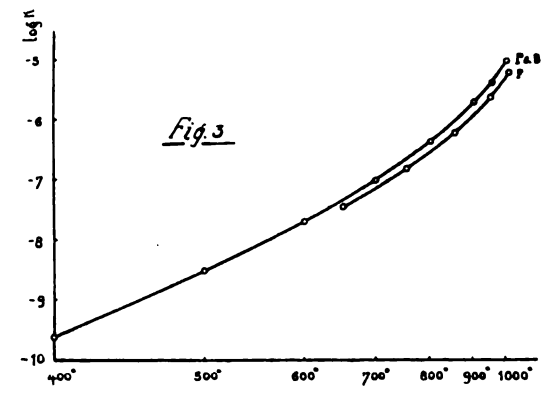


Fig. 3

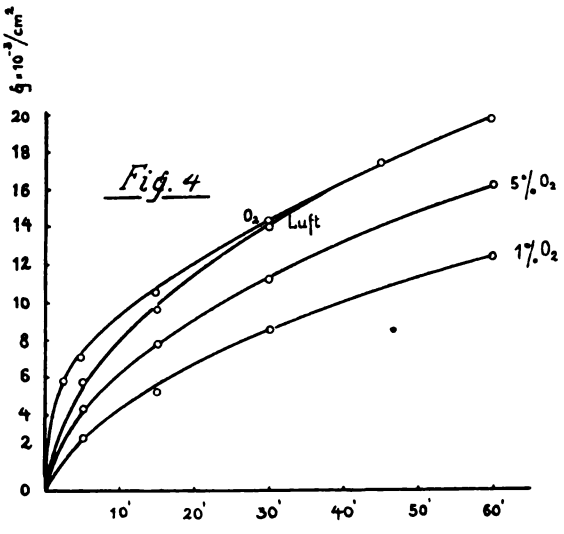


Fig. 4

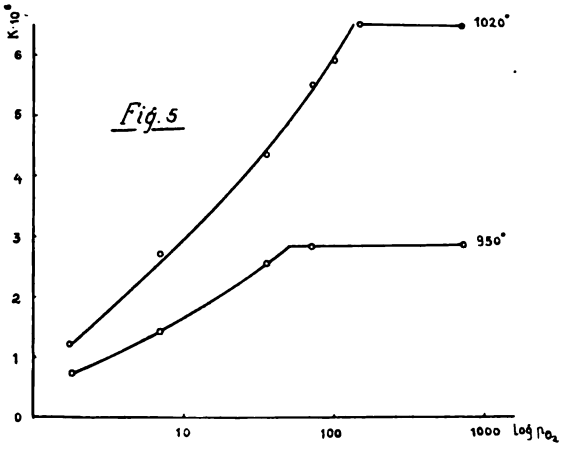


Fig. 5

5. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck.

Die Versuche über den Einfluß des Sauerstoffdruckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit wurden in Sauerstoff-Stickstoff-, einige wenige auch in Sauerstoff-Kohlensäure-Gemischen ausgeführt. Von Versuchen in reinem Sauerstoff unter vermindertem Druck wurde vorläufig abgesehen.

Um die in den Gasgemischen infolge behinderter Diffusion auftretenden Unregelmäßigkeiten möglichst zu verhindern, wurden nur kleine Stücke und ein rascher Gasstrom angewendet.

Einige der bei 1020° erhaltenen Resultate, die die Gewichtszunahme mit der Zeit bei verschiedenen Drucken wiedergeben sind, in Fig. 4 enthalten. Schon die in Luft aufgenommene Kurve verläuft am Anfang flacher, doch trifft sie im weiteren Verlauf mit der in reinem Sauerstoff erhaltenen fast zusammen. Zufälligerweise folgt sie fast genau der parabolischen Kurve $x^2 = K \cdot t$.

Die Kurven bei noch kleineren Partialdrucken sind in ihrem ganzen Verlauf flacher. Dies ist teilweise darauf zurückzuführen, daß am Anfang die Zudiffusion des Sauerstoffs langsamer ist, als die Menge, die aufgenommen werden könnte. Später wenn sich schon eine dickere Schicht von Oxyd gebildet hat, wird nur noch die Diffusion durch diese Schicht für die Oxydationsgeschwindigkeit maßgebend sein.

Dies geht auch aus dem Gang der aus der Gleichung $x^2 = K \cdot t$ errechneten K hervor (Tab. 2).

Tabelle 2.

Zeit	2,5'	5'	15'	30'	60'
K/Luft	6,34	6,54	6,39	6,49	6,50
K/5% O_2	3,45	4.19	4,37	—	4,35
K/1% O_2	—	1,57	1,80	2,43	2,69

K nimmt von kleinen Werten anfänglich rasch, nachher langsamer zu und wird schließlich annähernd konstant. Man kann also auch hier wieder in dem nach langdauernder Oxydation erhaltenen K eine charakteristische Konstante für die bei dem betreffenden Sauerstoffdruck geltende Geschwindigkeit bekommen.

In Fig 5 ist als Abszisse der Logarithmus des Sauerstoffdruckes, als Ordinate das bei verschiedenem Drucke erhaltene K aufgetragen. Wie man sieht, ist bei 1020° bis zu einem Druck von 138 mm K konstant und nimmt nachher mit sinkendem Druck ab, und zwar ungefähr proportional dem Logarithmus der Konzentration.

Nach Smyth und Roberts[1]) entspricht der Druck von 138 mm gerade dem Dissoziationsdruck des Kupferoxyds CuO. Bei Drucken, die größer sind als der Dissoziationsdruck des Kupferoxyds, ist demnach die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffdruck. Das Gleiche gilt, wie Fig. 5 zeigt auch für 950°, und auch bei tieferen Temperaturen wurden zwei Kurven erhalten, die sich ungefähr beim Dissoziationsdruck des Kupferoxyds schneiden.

Bei kleineren Drucken gilt für die Abhängigkeit von K von der Konzentration an der Oberfläche:

$$K = a \cdot D \cdot (c_1 - c_2).$$

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 42 2582 (1920).

Digitized by Google

Wobei bedeuten:

a = konstanter Proportionalitätsfaktor
D = Diffusionskoeffizient
c_1 = Konzentration an der Oberfläche des Oxyds
c_2 = Konzentration an der Oberfläche des Kupfers.

Wäre die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche des Oxyds proportional dem Gasdruck, so müßte demnach K proportional dem Druck abnehmen. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, nimmt K aber ungefähr proportional dem Logarithmus des Druckes ab. Dies deutet darauf hin, daß sich an der Oberfläche eine Adsorptionshaut von Sauerstoff befindet[1]). Allerdings sollte in diesem Falle der Logarithmus von K eine lineare Funktion des Logarithmus des Druckes sein, was nicht der Fall ist: K, d. h. die Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche nimmt rascher ab, als der Adsorptionsgleichung entsprechen würde, Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß auch der Stickstoff adsorbiert wird, und daß mit zunehmendem Stickstoffdruck der Sauerstoff von der Oberfläche verdrängt wird.

Dies ließe vermuten, daß die Natur des Füllgases beträchtlichen Einfluß haben sollte. Versuche in Kohlensäure zeigten, daß die Geschwindigkeit wirklich etwas kleiner ist als in Stickstoff, doch sind die Unterschiede nicht groß wie Tab. 3 zeigt.

Tabelle 3.

Zusammensetzung des Gemisches	K in O_2/N_2	K in O_2/CO_2
5% O_2	4,35	3,96
1% O_2	2,69	2,52

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den von Pilling und Bedworth mitgeteilten Resultaten. Diese führten ihre Versuche in reinem Sauerstoff bei verschiedenen Drucken bei 800° aus, und fanden, daß bis zu 0,3 mm K nur wenig abnimmt und sich beim Dissoziationsdruck des CuO nicht diskontinuierlich ändert. Von 0,3 mm an verringerte sich K aber sehr rasch mit abnehmendem Druck.

Pilling und Bedworth erklären dieses Resultat so, daß sie annehmen, daß der Sauerstoffdruck von 0,3 mm der Löslichkeit des Sauerstoffs im Kupferoxydul entspreche. Deshalb sei bei Drucken größer als 0,3 mm die Konzentration des Sauerstoffs in der äußeren Oberfläche der Oxydschicht konstant und nehme, wenn der Druck geringer als die Löslichkeit werde, ab.

Es mag zunächst dahin gestellt bleiben, inwieweit der Unterschied der Resultate von Pilling und Bedworth und der eigenen Versuche darauf zurückzuführen ist, daß bei jenen in reinem Sauerstoff oxydiert wurde, während bei den eigenen Versuchen stets ein Füllgas zugegen war. (Die eigenen Versuche erstrecken sich übrigens nicht bis zu so kleinen Drucken, bei denen Pilling und Bedworth die große Abnahme von K konstatierten).

Die Deutung aber, die Pilling und Bedworth ihrem „kritischen Sauerstoffdruck" von 0,3 mm geben, als der Konzentration, die der Löslichkeit des Sauerstoffs im Kupferoxydul entspricht, ist sicherlich falsch, da die Löslichkeit eines Gases in einem festen Stoff dem Verteilungsgesetz folgen wird und demnach proportional dem Druck abnehmen muß.

6. Die chemische Zusammensetzung der Oxydschichten.

Pilling und Bedworth geben an, daß die bei hohen Temperaturen erhaltenen Oxydschichten auch bei großem Sauerstoffdruck zur Hauptsache aus Kupferoxydul bestehen. Ein von ihnen untersuchtes Produkt hatte die Zusammensetzung:

$$Cu = 88{,}66\,\% \quad O_2 = 11{,}34\,\%$$

theoretische Zusammensetzung:

$$Cu = 88{,}83\,\% \quad O_2 = 11{,}17\,\%.$$

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom wurden einige weitere, bei verschiedenen Bedingungen erhaltene Oxydschichten auf ihren Kupfergehalt geprüft und folgende Resultate erhalten:

1. 1 Stunde in 5% O_2 auf 1020°
   $Cu = 88{,}83\,\% \quad O_2 = 11.17\,\%$
2. 1 Stunde in reinem O_2 1020°
   $Cu = 88{,}80\,\% \quad O_2 = 11{,}20\,\%$
3. $^1/_2$ Stunde in reinem O_2 800°
   $Cu = 88{,}57\,\% \quad O_2 = 11{,}43\,\%$.

Bei 1. entspricht also die Zusammensetzung genau der theoretisch geforderten, während 2. ganz wenig mehr Sauerstoff enthält. Dagegen weist das bei 800° dargestellte Produkt einen beträchtlichen Mehrbetrag an Sauerstoff auf.

Dieser Mehrbetrag ist der oberflächlich gebildeten mikroskopisch deutlich hervortretenden Oxydschicht zuzuschreiben, da Bildung von festen Lösungen, wie sie Wöhler und Faß[1]) annahmen nach den Untersuchungen von Smyth und Roberts[2]) nicht auftreten.

Sehr auffallend ist, daß bei tiefern Temperaturen die auf dem Oxydul gebildete Oxydschicht dicker ist als bei den hohen Temperaturen. Dies ist nicht nur aus den mitgeteilten Analysen zu schließen, sondern geht noch viel deutlicher aus den mikroskopischen Untersuchungen hervor.

Bei noch tieferen Temperaturen, unter 400° scheint die relative Menge des Oxyds CuO wieder abzunehmen, wie aus röntgenographischen Beobachtungen zu schließen ist.

Zur qualitativen Untersuchung der Zusammen-

[1]) Vgl. Schröder und Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **128**, 188 ff. (1923).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **12**, 781 (1906).
[2]) Journ Am. Chem. Soc. **42**, 2582 (1920).

Digitized by Google

setzung der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Schichten wurden 0,3 mm dicke Kupferdrähte bei 180°, 210°, 300°, 450° und 550° in Luft erhitzt, bis sich eine genügend dicke Schicht gebildet hatte, und die Drähte hierauf nach der Debye-Scherrer-Methode geprüft. Um deutliche Linien vom Oxyd zu erhalten, mußte die Oxydschicht eine Dicke von ungefähr 1 μ haben. Aus den Angaben von Vernon[1]) ließ sich berechnen, daß bei 180° 8 Tage, bei 210° 1 Tag, bei 300° 4 Stunden erhitzt werden mußte, um die nötige Schichtdicke zu erreichen. Bei 450° und 550° genügte schon eine viertel Stunde. Zum Vergleiche wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen von reinem Kupferoxyd und -oxydul hergestellt.

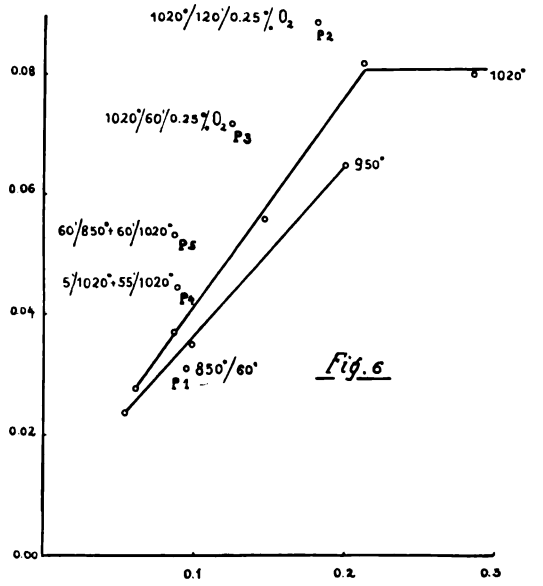


Fig. 6

Bei 180° bis 300° traten neben den Linien des Kupfers schwach die intensivsten Linien des Kupferoxyduls auf; Linien, die vom Kupferoxyd herrührten, waren nicht zu beobachten. Man erhält also bei tiefer Temperatur nach langem Erhitzen Schichten, die aus Kupferoxydul mit dem gleichen Gitter wie das bei hoher Temperatur erhaltene bestehen.

Schröder und Tammann[2]) hatten vermutet, daß bei tiefen Temperaturen das Oxydul in verschiedenen Modifikationen auftrete. Wenigstens für dickere Schichten ist nun nachgewiesen, daß dies nicht der Fall ist.

Bei 450° und besonders bei 550° treten neben den Linien des Oxyduls auch die intensivsten des Oxyds auf, dafür treten die Kupferlinien stark zurück.

7. Kristallwachstum beim Kupferoxydul.

Pilling und Bedworth ist es aufgefallen, daß das Oxydul eine metallähnliche Struktur besitzt, und sie haben schon einige diesbezügliche Beobachtungen mitgeteilt.

Wird bei einem Sauerstoffdruck oxydiert, der kleiner ist als der Dissoziationsdruck des Oxyds, so ist die Außenseite der Schicht glatt, dunkelrot und die Kristallitstruktur tritt ohne weiteres zutage. Ist dagegen der Sauerstoffdruck größer als der Dissoziationsdruck des Oxyds, so ist die Außenseite dunkelgrau bis schwarz, rauh und ganz fein kristallinisch. Die Struktur des Oxyduls tritt erst nach dem Abpolieren und Anätzen, oder beim Absprengen der Schicht deutlich hervor.

Ferner konnten Pilling und Bedworth einwandfrei zeigen, daß die Orientierung der Oxydulkristallite in keiner Beziehung steht zu der der unterliegenden Kupferkristallite.

Vergleicht man unter dem Mikroskop eine nach kurzer Oxydation erhaltene dünne Oxydulschicht mit einer dicken, durch längeres Oxydieren erhaltene (Fig. 7 u. 8), so fällt der Unterschied in der Kristallitgröße auf. Dieser Unterschied wird dadurch verursacht sein, daß während der Oxydation Kristallwachstum stattfindet.

Dieses Kristallwachstum wurde an Schichten, die bei kleinen Sauerstoffdrucken erhalten wurden, also die Oxydulstruktur ohne Vorbehandlung zeigten etwas näher verfolgt. Dazu bediente ich mich einer von Goerens[1]) angegebenen Methode. Auf einer Mikroaufnahme wurden die Kristallite ausgezählt und die von einer bestimmten Anzahl Kristallite bedeckte Fläche durch Ausschneiden und Auswiegen ermittelt. Daraus wurde der mittlere Durchmesser der Kristallite bestimmt.

Nach den bei den Metallen gemachten Erfahrungen ist anzunehmen, daß die Kristallitgröße abhängig sein wird, 1. von der Temperatur, 2. von der Dauer des Erhitzens, 3. von der Schichtdicke. Die Schichtdicke ist aber ihrerseits von der Temperatur und der Erhitzungsdauer abhängig. Es scheint am zweckmäßigsten, die Kristallitgröße zunächst in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu betrachten, wie dies in Fig. 6 geschehen ist. In Tabelle 4 sind weitere Einzelheiten über die Versuchsbedingungen angegeben.

Aus Fig 6 ist ersichtlich, daß bei Schichten, die unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden, die Kristallitgröße ungefähr gradlinig mit der Schichtdicke zunimmt. Bei 1020° scheint nach einer halben Stunde und bei einer Schichtdicke von 0,2 mm eine Größe erreicht zu sein, die nachher nur noch wenig zunimmt. Für 950° verläuft die Gerade tiefer für die gleiche Schichtdicke und setzt sich fort bis zu einer Erhitzungsdauer von einer Stunde.

Mit sinkender Erhitzungstemperatur nimmt die Kristallitgröße stark ab, viel stärker, als etwa bei Metallen, wie deutlich aus den Fig. 8 bis 11 er-

[1]) Journ. Chem. Soc. 2273 (1926).
[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 128, 179 (1923).

[1]) P. Goerens: Einführung in die Metallographie, 3. u. 4. Aufl. S. 242.

Digitized by Google

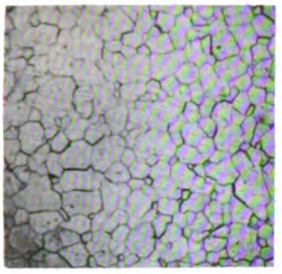


Fig. 7.
5 Min. 1020°. Vergr. 66.

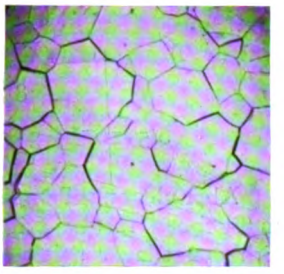


Fig. 8.
30 Min. 1020°. Vergr. 66.

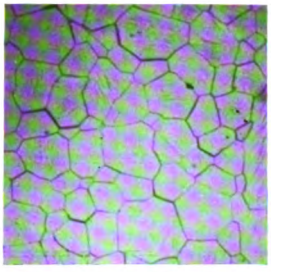


Fig. 9.
60 Min. 950°. Vergr. 66.

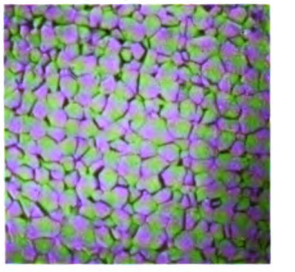


Fig. 10.
60 Min. 850°. Vergr. 66.

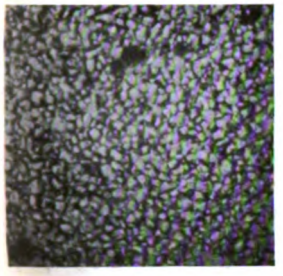


Fig. 11.
60 Min. 750°. Vergr. 66.

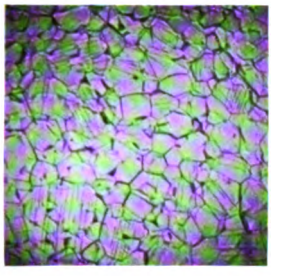


Fig. 12.
60 Min. 850° und 60 Min. bei 1020°. Verg. 66.

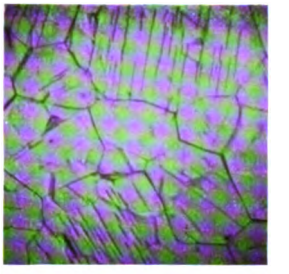


Fig. 13.
60 Min. 850° und 60 Min. 1020°. Vergr. 150.

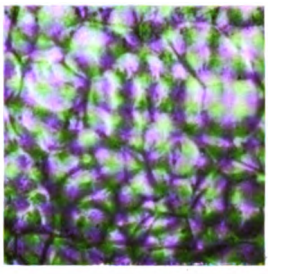


Fig. 14.
60 Min. 1020°, behinderte O_2-Zndiffusion. Vergr. 150.

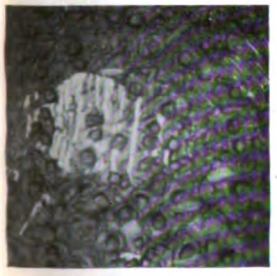


Fig. 15.
1020°, minimale O_2-Mengen. Vergr. 150.

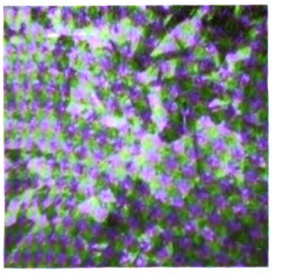


Fig. 16.
950°, minimale O_2-Mengen. Vergr. 33.

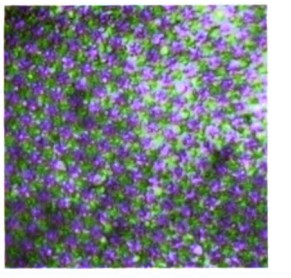


Fig. 17.
950°, wie Fig. 16.
Verg. ca. 250.

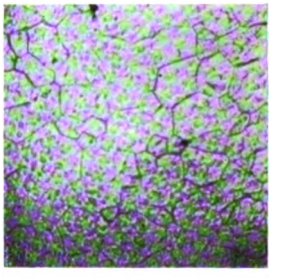


Fig. 18.
Dünner Oxydüberzug auf Oxydul. Vergr. 150.

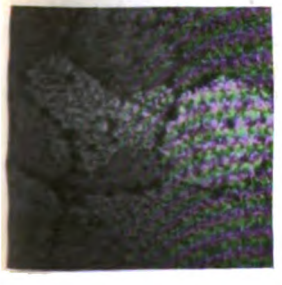


Fig. 19.
Gut orientierter Oxydüberzug auf Oxydul.
Vergr. 150.

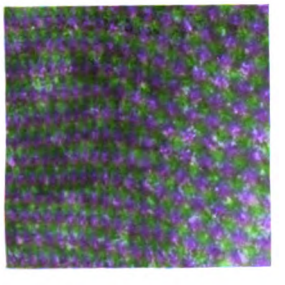


Fig. 20.
Schlecht orientierter Oxydüberzug auf Oxydul.
Vergr. 33.

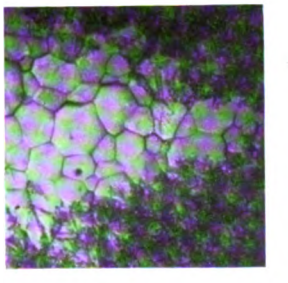


Fig. 21.
Eisblumenartiger Oxydüberzug auf Oxydul.
Vergr. 66.

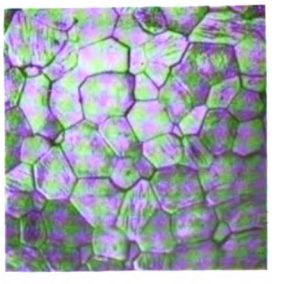


Fig. 22.
Oxydulkristallite, Oberfläche struktuiert.
Vergr. 66.

Digitized by Google

sichtlich ist. Auf diesen Mikroaufnahmen tritt eine weitere Eigentümlichkeit der bei tiefern Temperaturen erhaltenen Schichten hervor. Schon bei den bei 850°, aber noch viel deutlicher bei den

Tabelle 4.

Temperatur	Dauer des Erhitzens	O_2-Gehalt in %	Schichtdicke in mm	Anzahl Kr. pro mm²	Durchmesser der Kr. in mm
1020°	2,5′	20 %	0,061	1300	0,028
1020°	5′	20 %	0,087	727	0,037
1020°	15′	20 %	0,146	319	0,056
1020°	30′	20 %	0,213	150	0,081
1020°	60′	15 %	0,286	158	0,080
1020°	60′	0,25 %	0,125	195	0,072
1020°	120′	0,25 %	0,181	127	0,089
1020°	5′ u. 55′ in CO_2	20 % u. 0 %	0,089	507	0,044
950°	5′	11 %	0,054	1780	0,024
950°	15′	11 %	0,099	817	0,035
950°	60′	8 %	0,199	235	0,065
950°	60′	0,25 %	0,100	379	0,051
850°	60′	1 %	0,095	1050	0,031
850° u. 1020°	60′ u. 60′ in CO_2	0,67 % u. 0 %	0,087	351	0,053

bei 750° erzeugten sieht man, daß nicht wie bei 950° und 1020° die Oberfläche der Schicht glatt ist, sondern die Kristallite zeigen ziemlich große Höhenunterschiede, was sich in den breiten Grenzlinien bemerkbar macht. Verursacht ist diese Erscheinung durch die geringere Deformierbarkeit und das verminderte Wachstumsvermögen der Kristallite bei den tieferen Temperaturen.

In engem Zusammenhang damit ist das schon erwähnte leichte Abspringen der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Schichten: Infolge der verminderten Deformierbarkeit und des geringern Wachstumsvermögens bei tiefer Temperatur können sich die bei der Verdickung der Schicht auftretenden Spannungen nicht so leicht ausgleichen, und diese Spannungen bewirken dann das Abspringen, teilweise schon während des Erhitzens (bei 400° bis 500°) oder erst beim Abkühlen (bei 600° bis 700°).

Da die Kristallitgröße mit sinkender Temperatur rasch abnimmt und wegen der Höhenunterschiede der einzelnen Kristallite bei starker Vergrößerung keine guten Bilder mehr erhalten werden, so kann die Größe bei tiefern Temperaturen durch Auszählen nicht mehr gut ermittelt werden.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen gestatten wenigstens annäherungsweise den Gang der Abnahme der Kristallitgröße zu verfolgen. Auch bei den bei 180° hergestellten Schichten zeigen die dem Kupferoxydul zukommenden Ringe keine deutliche Verbreiterung, die Kristallite sind demnach nach Scherrer noch größer als 10^{-6} cm. Die durch Erhitzen auf 450° erhaltenen Schichten geben Ringe, die deutlich kleine Punkte aufweisen, ein Zeichen, daß Kristallite von der Größenordnung von 10^{-4} cm vorhanden sind. Wir haben demnach eine Abnahme der Kristallitgröße mit sinkender Temperatur wie folgt:

1020°	950°	850°	450°	180°
$8 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	ca. 10^{-4}	größer als 10^{-6}

Aber nicht nur Temperatur und Schichtdicke sind maßgebend für die Kristallgröße, sondern auch die Erhitzungsdauer spielt eine Rolle, wie deutlich aus den Zahlen der Tabelle 4 und aus Punkt 2 und 3 der Fig. 6 hervorgeht. Bei kleinem Sauerstoffdruck durch langes Erhitzen erhaltene Schichten besitzen ein gröberes Korn, als gleich dicke Schichten, die bei höherem Sauerstoffdruck in kürzerer Zeit gebildet wurden.

In all diesen Fällen war das Kristallwachstum stets mit Sauerstoffaufnahme verbunden, also mit einem Wachsen der Schichtdicke und einer darauf zurückzuführenden Deformation der Kristallite.

Es findet aber auch Kristallwachstum statt, wenn eine Schicht unter Überleiten von Kohlensäure längere Zeit erhitzt wird, wie dies aus Tabelle 4 und aus Punkt 4 und 5 der Fig. 6 hervorgeht.

Bei dem durch Punkt 4 wiedergegebenen Versuch wurde das Stück zuerst 5 Minuten in 20 % Sauerstoff auf 1020° erhitzt und nachher unter Konstandhaltung der Temperatur weitere 55 Minuten Kohlensäure darübergeleitet. Der mittlere Durchmesser der Kristallite hat um fast 20 % zugenommen.

Nach den Erfahrungen über das Wachstum der Kristallite in rekristallisierten Metallen[1]) war zu erwarten, daß eine bei tieferer Temperatur erzeugte Oxydulschicht bei höherer Temperatur regeres Wachstum zeigen würde, weil die inneren Spannungen in diesem Falle größer sind. Die Erwartung wurde vollauf bestätigt, wie Punkt 5 der Fig. 6 zeigt. Durch einstündige Oxydation in 0,67 % Sauerstoff wurde eine Oxydulschicht erzeugt und nachher eine Stunde im Kohlensäurestrom auf 1020° erhitzt. Trotz der ungefähr gleichen Schichtdicke und der ursprünglich geringeren Kristallitgröße ist das Korn nachher gröber als bei dem bloß auf 1020° erhitzten Stück (Punkt 4 der Fig. 6).

Fig. 12 und 13 gibt die Oberfläche dieses Stückes bei 66 und 150facher Vergrößerung wieder. Man erkennt neben den neuen Grenzlinien noch deutlich die ursprünglich bei 850° gebildeten. Bei schwacher Vergrößerung treten diese so stark hervor, daß es teilweise schwierig ist, sie von den neuen zu unterscheiden, was das Auszählen sehr erschwert. Die zuweilen am Treffpunkt dreier Kristallite vorhanden gewesenen Vertiefungen befinden sich jetzt meist mitten in einem großen Kristalliten.

Man sieht auch vielfach, z. B. bei dem kleinen in der Mitte des Bildes, wie ein und derselbe Kristallit auf der einen Seite wachsen kann, auf

[1]) Feitknecht, Journ. Inst. Metals **35**, 131 (1926).

Digitized by Google

der anderen selber angefressen wird, wie das auch bei Metallen beobachtet wurde.

Weiter ist auffallend der Unterschied in der Korngröße beim gleichen Stück. Neben relativ großen Kristalliten — dadurch entstanden, daß beim Erhitzen auf 1020° ein Korn mehrere seiner Nachbarn aufgezehrt hat — sind viele vorhanden, die wenig größer sind, als nach dem Erhitzen auf 850°. Auch hierin gleicht das Kristallwachstum ganz dem bei rekristallisierten, kaltbearbeiteten Metallen.

Bei stark behinderter Zudiffusion des Sauerstoffs zur Oberfläche trat eine Erscheinung auf, die durch Fig. 14 illustriert wird. Die von scharfen Grenzen umgebenen Kristallite haben oberflächlich runde Buckel, so daß die eigentliche Kristallitstruktur nur undeutlich hervortritt. Diese Buckel entstehen durch Wachstum aus kleineren abgerundeten verschieden hohen Kristalliten. Bei Vorversuchen mit niedrigem Sauerstoffdruck und langen Stücken waren von den Enden nach der Mitte zu alle Übergänge von glatten Kristalliten über solche mit großen flachen Buckeln zu kleinen rundlichen Körnern zu sehen.

Dies führte zur Untersuchung der Anfangsstadien der Oxydation bei sehr kleinem Sauerstoffzutritt. Ganz geringe Oxydation trat stets ein, wie schon erwähnt, beim Anheizen der Kupferstücke im Kohlensäurestrom. Es wurden also einfach glattpolierte Stücke im Kohlensäurestrom auf die gewünschte Temperatur erhitzt und nachher mikroskopisch untersucht. Einen Nachteil hatte diese Art der Beobachtung allerdings insofern, daß die hinzutretende Sauerstoffmenge nicht kontrolliert werden konnte und daß Oxydation schon bei tieferer als der Maximaltemperatur eintrat.

Bei den dünnen Schichten war noch eine deutliche Beziehung zur Orientierung der Kristallite der Kupferunterlage vorhanden, während beim Dickerwerden der Schicht diese Beziehung mehr und mehr verschwand.

Die dünnsten Schichten bedeckten z. T. die Oberfläche gleichmäßig und zeigten eine von Kristallit zu Kristallit verschiedene Anlauffarbe. Er handelte sich um Farben erster Ordnung von hellgelb bis purpur. Häufiger waren aber die Schichten mehr oder weniger regelmäßig geschuppt und mit vereinzelten roten Oxydulkörnern übersät.

Fig. 15 gibt ein Bild von einer solchen bei 1020° erhaltenen dünnen Schicht. Man sieht darauf einen Kupferkristalliten, der teilweise von unregelmäßigen, orientierten Streifen einer zusammenhängenden Oxydulschicht bedeckt ist, während in den Zwischenräumen die blanke, stark reflektierende Kupferoberfläche hervortritt. Auf den Oxydulstreifen liegen noch einige rundliche Körner. Diese haben, was bei der Aufnahme nicht so zutage tritt, im Gegensatz zu den gelblichen Streifen die rote Farbe des Oxyduls.

Die Stellen neben diesem Kristalliten zeigen die gelbliche Schicht mehr oder weniger regelmäßig geschuppt und darauf wieder vereinzelte größere rote Oxydulkörner.

Die Zahl der roten Oxydulkörner nimmt nach den sauerstoffreicheren Stellen hin zu. Zunächst ist ihre Zahl und Art der Lagerung noch abhängig von der Orientierung der Unterlage (Fig. 16 und 17). Bei schwacher Vergrößerung tritt die Struktur des Kupfers infolge der verschiedenen Helligkeit der einzelnen Kristallite deutlich hervor. Bei stärkerer Vergrößerung, bei der sich die einzelnen Oxydulkörner deutlich unterscheiden lassen (Fig. 17) wird die Kupferstruktur undeutlich. Man erkennt aber die verschieden dichte Lagerung der Körner.

Diese liegen nicht direkt auf dem Kupfer auf, sondern dazwischen ist noch die zusammenhängende gelbliche, von Kristallit zu Kristallit verschieden ausgebildete Oxydulschicht, was an der Helligkeit der Zwischenräume zu erkennen ist.

An Stellen noch höherer Sauerstoffkonzentration sind die Körner so dicht gelagert, daß sie eine zusammenhängende höckerige Schicht bilden, die schließlich über Zwischenstufen wie in Fig. 13 zur normalen glatten Oberfläche übergeht.

Es konnte nicht einwandfrei entschieden werden, ob sich die dünnen zusammenhängenden Schichten erst bei hoher Temperatur bilden, oder schon bei tiefer und nur beim Weitererhitzen bestehen bleiben, doch scheint ersteres auch möglich zu sein. Ungeklärt bleibt, welcher Natur diese Schicht ist[1]), doch ist anzunehmen, daß sie bei der großen Platzwechselgeschwindigkeit in dem untersuchten Temperaturgebiet die normale Gitterstruktur des Kupferoxyduls besitzt. Es scheint auch, daß sie eine gewisse Schichtdicke (aus der Farbe zu schließen ca. 50 bis 100 $\mu\mu$) nicht überschreiten kann. Bei weiterem Sauerstoffzutritt findet keine Verdickung der Schicht mehr statt, sondern es wachsen von einzelnen Keimen aus Kriställchen des normalen Oxyduls, die infolge der Wirkung der Oberflächenspannung abgerundete Kanten haben. Die Zahl der gebildeten Keime ist immer noch abhängig von der Orientierung der Kupferunterlage.

Erst bei der Bildung einer dicken zusammenhängenden Schicht normalen Oxyduls vermag die Unterlage keine orientierenden Wirkungen mehr auszuüben. In diesem Falle scheint auch, wie die Versuche über das Absprengen der Schichten zeigen, keine Zwischenschicht zwischen dem Kupfer und dem normalen Oxydul zu bestehen.

8. Ursachen der Unstimmigkeit der Theorie.

Die Beobachtung über das Kristallwachstum beim Oxydul ermöglichen uns nun, die Abweichungen der experimentellen Resultate von den von der Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten zu erklären.

[1]) Vgl. V. Kohlschütter und E. Krähenbühl, Ztschr. Elektrochem. 29, 570 (1923) und Tammann, l. c., hauptsächlich Ztsch. anorgan. allg. chem. 123, 196 (1922).

Digitized by Google

Diffusion findet sowohl durch die Kristallite, als entlang den Grenzflächen statt, und zweifellos hier leichter. Da nun die Ausdehnung der Grenzfläche dem Quadrate der Kristallitgröße umgekehrt proportional ist, so wird der entlang den Grenzflächen diffundierende Anteil mit abnehmender Kristallitgröße stark zunehmen.

Aus diesem Grunde ist die Oxydationsgeschwindigkeit anfänglich, wenn die Oxydulschicht noch dünn und die Kristallite noch klein sind, größer als der parabolischen Gleichung entspricht, und erst wenn die Kristallite groß sind und durch eine weitere Vergröberung die Oberfläche wenig mehr verkleinert wird, erhält man Übereinstimmung mit der Theorie.

Es erscheint auch als selbstverständlich, daß die Geschwindigkeitskonstante K nicht die von der Theorie geforderte Abhängigkeit von der Temperatur zeigen kann, da mit sinkender Temperatur infolge der Vergrößerung der inneren Oberfläche der entlang den Grenzflächen hindurchgehende Anteil Sauerstoff stark zunimmt. Die Abweichung des gefundenen vom theoretischen K liegt in der erwarteten Richtung.

Es ist anzunehmen, daß für die Diffusion durch die Kristallite hindurch die Formel $K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ Geltung hat, wenn nicht auch noch hier ein Zusatzglied für die Lockerstellen beigefügt werden muß, wie es Smekal[1]) für die Selbstdiffusion bei der Elektrolyse fester Körper eingeführt hat.

Es könnte versucht werden aus der experimentell ermittelten Zunahme der inneren Oberfläche und der Abweichung von K vom theoretischen Wert die für die Diffusion durch die Kristallite und für den Durchgang entlang den Grenzflächen charakteristischen Konstanten zu ermitteln. Nun ist aber die Durchlässigkeit entlang den Grenzflächen sicher abhängig von der Temperatur, bei der sich das Oxydul gebildet hat, und demnach eine komplizierte Funktion der Temperatur.

9. Einige Beobachtungen über die Oxydation des Oxyduls zum Oxyd.

Die Oxydation des Oxyduls zum Oxyd erfolgt sehr langsam, und dies ist der Grund, weshalb die sich bildende Schicht fast ausschließlich aus Oxydul besteht. Eigentümlicherweise scheint die Oxydationsgeschwindigkeit des Oxyduls bei mittleren Temperaturen, also um 750° bis 850° am größten zu sein, in diesem Falle kann die Dicke des Oxyds bis $^1/_{10}$ der ganzen Schichtdicke ausmachen, während bei hoher Temperatur (1020°), wie die Analyse zeigt, und auch bei niedriger (180°), wie aus dem Aussehen und den Debye-Scherrer-Aufnahmen hervorgeht, sich fast kein Oxyd bildet.

Eine nähere Untersuchung über die Oxydation des Oxyduls ist im Gange. Hier sollen einige mikroskopische Beobachtungen mitgeteilt werden, die im Laufe der vorliegenden Untersuchung mehr beiläufig gemacht wurden.

Im Unterschied zum Oxydul ist das Oxyd stets feinkristallisiert; Kristallwachstum scheint nicht einzutreten. Die Kristallgröße steht in keiner Beziehung zu der Bildungstemperatur; es wurden z. B. bei der Oxydation von Drähten bei 550° in Luft die größeren Kriställchen erhalten als auf den gewöhnlichen Stücken bei 1020° im reinen Sauerstoff.

Bei Temperaturen von 850° und darüber ist die Orientierung der Oxydkriställchen sehr oft bestimmt durch die Orientierung der Oxydulkristallite, auf denen sie aufgelagert sind.

Die oberflächliche Weiteroxydation des Oxyduls verläuft etwas anders, wenn der Sauerstoffdruck sehr groß, als wenn er nur ganz wenig höher als der Dissoziationsdruck des Kupferoxyds ist.

Im ersten Falle ist schon nach einer sehr kurzen Oxydationsdauer die Oxyduloberfläche von einer ganz dünnen Oxydschicht bedeckt. Die Stücke zeigen noch die Farbe des Oxyduls und haben einen matten Glanz. Unter dem Mikroskop erscheint die Oberfläche von einer dünnen geschrumpften Haut bedeckt, durch die die Grenzlinien der Oxydulkristallite noch durchscheinen (Fig. 18). Die Schrumpfungsfiguren der Haut sind oft mehr oder weniger deutlich von Kristallit zu Kristallit verschieden ausgebildet und orientiert, stehen also in Beziehung zur Orientierung der Unterlage.

Bei längerer Oxydation geht der rötliche Ton der Oberfläche mehr und mehr in Grau über. Die hoch erhitzten Stücke sind heller und zeigen ein deutliches Glitzern, das, wenn nur auf tiefere Temperatur erhitzt wird, nicht auftritt. Im Gegenteil sind längere Zeit auf 650° und 750° erhitzte Stücke oberflächlich von einem leicht abwischbaren schwarzen Flaum bedeckt.

Das Glitzern der Oberfläche rührt daher, daß die Oxydkriställchen meist eine bestimmte, durch die Unterlage bedingte Orientierung haben. Am deutlichsten tritt diese bei Beobachtung mit nicht zu starker Vergrößerung hervor.

Der Grad der Orientierung ist von Stück zu Stück ein sehr verschiedener, ohne daß eine bestimmte Ursache für die Unterschiede erkennbar ist. In Fig. 19 haben wir ein Beispiel einer weitgehenden Orientierung. Man erkennt, wie die als sehr kleine Schuppen ausgebildeten Oxydkriställchen von Kristallit zu Kristallit verschieden ausgebildet und orientiert sind.

Meistens tritt die Orientierung weniger deutlich hervor wie z. B. bei Fig. 20. Sie äußert sich dann nur bei schwächerer Vergrößerung an der verschiedenen Helligkeit der einzelnen Kristallite. Bei andern Stücken wieder erscheinen größere Bezirke fast gleichmäßig, und nur ganz vereinzelte Kristallite treten durch besondere Helligkeit hervor.

Der bei 650° und 750° beobachtete schwarze Flaum besteht aus äußerst feinen, langen, metallisch

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 472 (1928).

Digitized by Google

reflektierenden Nädelchen, die von der Oberfläche unter beliebigem Winkel in den Gasraum hinauswachsen.

Bei einem Sauerstoffdruck, der wenig größer als der Dissoziationsdruck des Oxyds ist, z. B. in Luft bei 1020° und in 11% Sauerstoff bei 950°, sind die Stücke nach kurzer Oxydation noch rotglänzend und zeigen die glatte Kristallitstruktur des Oxyduls. Bei etwas längerer Oxydation besitzen sie hauptsächlich noch die glänzende Oberfläche, daneben aber sind scharf abgegrenzte matte Stellen, also mit einem Überzug von Oxyd. Diese Oxydüberzüge erstrecken sich meist von der vordern Seite des Stückes nach dem hinteren Ende zu. Nebstdem sind in den glatten Bezirken oft große runde, matte Flecken. Die Überzüge haben etwas größere Ausdehnung nach längerem Erhitzen, doch sind auch in diesem Falle stets noch Stellen vorhanden, die die glatte Oxyduloberfläche zeigen. Die Dicke der Überzüge aber nimmt mit der Dauer des Erhitzens zu.

Unter dem Mikroskop sehen die Überzüge ganz gleich aus, wie die beim Erhitzen bei hohem Sauerstoffdruck erhaltenen.

Fig. 21 zeigt die Grenze zwischen einem solchen Oxydüberzug und der glatten Oxyduloberfläche. Man sieht wie aus der unregelmäßig rauhen Oxydschicht eisblumenartige Kristalle über das Oxydul wachsen. Es scheint keine Beziehung zwischen diesen eisblumenartigen Kristallen und der Orientierung der Oxydulkristallite zu bestehen, sie scheinen in ihrer Ausbildung von der Unterlage nicht beeinflußt zu werden.

Die ganze Art der Ausbildung dieser Oxydschicht erweckt den Eindruck, daß sich an bestimmten Stellen Oxydkeime bilden, von denen aus der Überzug sich rasch über das Stück ausbreitet, bis das Wachstum auf irgendeine Weise aufhört. Bei weiterer Oxydation scheint eine weitere Verdickung und Umkristallisation der Oxydschicht einzutreten, begleitet von einer teilweisen Orientierung der Oxydkriställchen nach der Unterlage. An benachbarten Stellen kann aber die Oxyduloberfläche ohne Oxydüberzug bleiben.

Auch die glatten Oxyduloberflächen zeigen vielfach, wie aus den Mikroaufnahmen (Fig. 9, 12, 22) zu sehen ist, eine Strukturierung. Sie besteht meist aus parallelen Linien, oder feinen, zu parallelen Reihen angeordneten Punkten. Die Intensität, Länge und Häufigkeit der Linien kann eine sehr verschiedene sein. Es können sich auch Liniensysteme durchkreuzen.

Welches die Ursachen dieser Strukturierung sind, konnte nicht entschieden werden, obschon sehr viele Stücke untersucht wurden. Es ergaben sich keine eindeutigen Beziehungen zwischen der Art der Struktur und den Verhältnissen beim Erhitzen. Als einzige Regelmäßigkeit trat hervor, daß die Oberfläche häufiger strukturiert war nach langem Erhitzen, während sie nach kurzer Glühdauer meistens ganz glatt war.

Es scheint aber ziemlich sicher, daß diese Oberflächenstrukturen nicht auf eine beim Abkühlen infolge weiteren Sauerstoffzutritts eintretende Weiteroxydation zum Oxyd zurückzuführen sind, da in diesem Falle auf der Oberfläche vereinzelte sehr kleine Kristallaggregate auftraten.

Zum Schluß mag noch eine Eigentümlichkeit der Oxydulschichten kurz erwähnt werden. Stellt man das Mikroskop zu tief ein, so daß die Kristallitstruktur verschwindet, so zeigen besonders die dünnen Schichten im Innern blaue und rote Färbungen. Man sieht rundliche, wolkige, blaue Gebilde in einem roten Medium. Es scheint demnach, daß das Innere der Oxydulkristallite nicht ganz homogen aufgebaut ist.

10. Zusammenfassung.

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers folgt bei hohen Temperaturen nicht genau dem parabolischen Gesetz $x^2 = K \cdot t$. Anfänglich ist die Geschwindigkeit zu groß. Nach längerer Oxydation wird die Gleichung erfüllt.

2. Die Geschwindigkeitskonstante gehorcht nicht der von der Theorie geforderten Gleichung $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. K nimmt mit sinkender Temperatur weniger rasch ab, als die Gleichung verlangt.

3. Die Geschwindigkeitskonstante ist in Gemischen von Sauerstoff mit Stickstoff oder Kohlensäure unabhängig vom Druck bis zum Dissoziationsdruck des Kupferoxyds, und nimmt nachher angenähert proportional dem Logarithmus des Sauerstoffdruckes ab.

4. Die gebildete Oxydschicht besteht bei allen Temperaturen zur Hauptsache aus Oxydul, nur oberflächlich bildet sich eine dünne Oxydschicht. Diese ist am dicksten bei mittleren Temperaturen.

5. Die Kupferoxydulschicht hat metallähnliche Struktur. Sie zeigt Kristallwachstum, und zwar ergeben sich dabei die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den Metallen.

6. Die Diffusion des Sauerstoffs findet durch die Kristallite und entlang den Kristallitgrenzflächen statt. Die Unstimmigkeit der experimentellen Resultate mit der Theorie ist eine Folge des Kristallwachstums des Oxyduls und der starken Abnahme der Kristallitgröße mit sinkender Temperatur.

7. Es werden einige mikroskopische Beobachtungen über die Weiteroxydation des Oxyduls zu Oxyd mitgeteilt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

(Eingegangen 21. Januar 1929.)

Digitized by Google

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. f. angew. Chemie 42 (1929), Nr. 4, S. 96. Seiser, Necke und H. Müller: Bestimmung kleinster Bleimengen durch Elektrolyse.

Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie 177 (1928), Nr. 2/3, S. 253. Tubandt, Reinhold und Jost: Diffusion in kristallisierten Verbindungen. [Bestimmung der Überführungszahlen.]

178 (1929), Nr. 1/3, S. 257. Fredenhagen und Dahmlos: Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Fluorwasserstoffs.

Nr. 1/3, S. 289. Fredenhagen und Cadenbach: Die Reindarstellung und die Eigenleitfähigkeit des Fluorwasserstoffs.

Ztschr. f. physik. Chemie A 138 (1929), Nr. 6, S. 432. Birkenstock: Über die Überführungszahlen des Lithiumchlorids, Lithiumbromids und Natriumjodids in Lösungen von Aceton und Alkohol.

Nr. 6, S. 447. Nies: Über die Beeinflussung des Leitvermögens der Halogensalze des Natriums, Lithiums und Kaliums in Gemischen von Alkohol und Aceton durch Jodzusätze.

A 140, Nr. 1/2, S. 65. Fredenhagen: Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. IV. Lösungs- und Solvatationsenergien, ihre Berechnung und Vergleich. Sind die elektrolytischen Ionen solvatisierte Gasionen?

Nr. 1/2, S. 89. Walden und Busch: Untersuchungen in Kohlenwasserstoffen. I. Leitfähigkeitsmessungen von binären Salzen in Äthylenchlorid.

Ztschr. f. physik. Chemie A 140 (1929), Nr. 1/2, S. 124. Raeder und Efjestad: Die Wasserstoffüberspannung bei Legierungen.

Berichte 62 (1929), Nr. 1, S. 80. Arndt: Untersuchungen über die elektrolytische Metallfällung.

Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern VII (1929), Nr. 1, S. 294. Illig und Schönfeldt: Untersuchungen an Diaphragmen. II. Porosität und Endosmose.

Nr. 1, S. 301. Schönfeldt: Neuer Apparat zur Bestimmung der Elektroendosmose.

Metallwirtsch. 8 (1929), Nr. 5, S. 105. Borelius: Über die Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen. [Elektrolytische Wasserstoffaufnahme.]

Metallbörse 19 (1929), Nr. 1, S. 9. Darmois: Ionen oder Moleküle in konzentrierten Lösungen.

Monatshefte 50 (1928), Nr. 6, S. 385. W. J. Müller und Konopicky: Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. III.

Philos. Magazine 7 (1929), Nr. 41, S. 153. Leech-Porter und Alty: Der Einfluß eines Hochspannungs-Gleichstroms auf die Leitfähigkeit eines Elektrolyten.

Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), Nr. 12, S. 3157. Harned und Robinson: Die Ionen-Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten von schwachen Elektrolyten in gewissen Salzlösungen.

Nr. 12, S. 3178. Marshall: Bildung von Ozon durch Kathodenstrahlen.

Journ. Chem. Soc. (1928), Dezember-Nr., S. 3270. Martin: Elektrische Leitfähigkeiten einiger Salze einwertiger Metalle mit einwertigen Säureresten in Benzonitril. [Zur Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie.]

Compt. rend. 188 (1929), Nr. 4, S. 328. Bogitch: Verfahren zur Ni-Elektrolyse.

Annali chim. applicata 18 (1928), Nr. 12, S. 529. Denina: Einfache Modifikationen der Kohlrauschschen Brücke zur potentiometrischen Widerstandsmessung bei Wechselstrom.

Am. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 1. Hubbuch und Lowy: Elektrochemische Reduktion von Azofarbstoffen zu den entsprechenden Aminoverbindungen. [Ref. in Metallbörse **19** (1929), Nr. 9, S. 232.]

II. Angewandte Elektrochemie.

Chem. Ztg. 53 (1929), Nr. 5, S. 29. Drotschmann: Das Zinkblech im Leclanché-Element. I. [Fortsetzung in Nr. 5, S. 50 und Nr. 7, S. 96.]

Chemische Fabrik 1929, Nr. 4, S. 45. Hausmeister: Ein Elektrolyseur zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff unter sehr hohen Drucken.

Nr. 5, S. 49. Becker: Einige neuere elektrochemische Verfahren. [Wasserentsalzung auf elektrischem Wege; Ozongewinnung; Tantal als Elektrodenmaterial.]

Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern VII (1929), Nr. 1, S. 304. Duhme und Gerdien: Eine Vorrichtung zur Elektrolyse mit hoher Stromdichte.

Ztschr. komprim. flüss. Gase 27 (1928), Nr. 9, S. 85. Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff. [Fortsetzung; vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 11 von 1928.]

Korrosion und Metallschutz 4 (1928), Nr. 12, S. 265. van Wüllen-Scholten: Die Vorbehandlung von Eisenelektroden bei Korrosionsversuchen.

Metallwirtschaft 8 (1929), Nr. 5, S. 121. Einsteins elektrochemischer Metallisierungsprozeß. [Neues Metallisierungsverfahren.]

Digitized by Google

Metallbörse 19 (1929), Nr 8, S. 201. Über die Verkobaltung. Nr. 8, S. 20. Imhoff: Der Einfluß des Beizens auf die Kristallbildung von verzinkten Blechen.

Transact. Farad. Soc. 24 (1928), Nr. 10, S. 497. McNaughtan und Hothersall: Ursachen und Verhütung von Rißbildung in elektrolytisch niedergeschlagenem Nickel.

Metal Industry 34 (1929), Nr. 2, S. 48. Field: Fortschritte im Galvanisieren während des Jahres 1928.

Nr. 3, S. 79. McNaugthan und Hammond. Fortschritt im elektrolytischen Niederschlagen von Nickel in den letzten Jahren. [Diskussion in Nr. 4, S. 107.]

Ind. Engin. Chem. 20 (1928), Nr. 11, S. 1176. Thompson: Wirkung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die Spannung des Leclanché-Trocken-Elements.

Nr. 11, S. 1151. Robak: Zwischenwände aus Holz [Wood separators] für Bleiakkumulatoren.

Chem. Trade Journ. 84 (1929), Nr. 2173, S. 27. Elektrolytisches Alkali. Die Geschichte der Castner-Kellner Alkali Co. [Nach dem „I. C. I. Magazine".]

Lechner.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. physikal. Chem. A 138 (1928), S. 226. A. L. Th. Moesfeld und W. A. T. de Meester: Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

S. 369. W. Finkelstein und W. Maschowetz: Untersuchungen über die Kinetik der CO-Verbrennung.

A 139, Haber-Band, S. 169. E. H. Riesenfeld und O. Gurian: Über die Zwischenprodukte der Methanverbrennung.

S. 439. M. Polanyi und E. Wigner: Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankung und chemischen Umsetzungen.

Zentralblatt 1929 I, S. 644. H. v. Euler und E. Brunius: Geschwindigkeit der Oxydation des Hydrochinons durch O_2. (Ref. nach Ztschr. physikal. Chem. **A 139** [1928], S. 615.)

Annalen 464 (1928), S. 101. H. Wieland und W. Franke: Über den Oxydationsmechanismus. 14. Aktivierung von O_2 durch Fe. (Ref. in Bull. IV **44** [1928], S. 1469.)

Chemiker-Ztg. 53 (1929), S. 22. E. O. v. Lippmann: Beitrag zur Geschichte der Katalyse.

Transact. of the Faraday Soc. 24 (1928), S. 697. Tagung der Faraday-Gesellschaft vom 28. und 29. September 1928 über „Homogene Katalyse". Diskussion. (Hauptbericht November-Heft der Trans. Faraday-Soc. 1928. Siehe Zeitschriftenschau in Heft 2.)

S. 736. T. M. Lowry: Zusammenfassender Tagungsbericht der Faraday-Gesellschaft über die Tagung vom 28. und 29. September 1928. Thema: Homogene Katalyse.

Journ. Amer. chem. Soc. 50 (1928), S. 1864. A. G. Loomis und D. F. Smith: Beitrag zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit von N_2O_5 bei niedrigen Drucken. (Ref. nach Bull. IV **44** [1928], S. 1466.)

Physical Rev. 32 (1928), S. 799. K. Kenty und L. A. Turner: Oberflächenschichten auf Wolfram und die Aktivierung des Stickstoffs durch Elektronenstoß. (Ref. nach Zentrbl. 1929 I, S. 49.)

Journ. Chem. Soc. 1928, S. 2840. J. Baxter Willey: Über aktiven Stickstoff. II. Bildung von Eisennitrid im Stickstoff-Eisen-Bogen.

S. 3233. Chapman und Grigg: Bemerkung über die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff in Glaskapillaren.

Journ. Russ. phys. chem. Ges. (Physikal. Teil) **60** (1928), S. 291. A. B. Sagulin und J. Leipunski: Die Reaktion des angeregten Quecksilbers mit Sauerstoff.

Rev. univers. Mines, Met., Travaux publ. 17 (1928), S. 253. J. Guillissen: Chemische Reaktionen zwischen festen Phasen. (Zentrbl. 1929 I, S. 187).

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. anorg. allg. Chem. 171 (1928), S. 281. N. J. Nikitin und W. J. Jurgew: Adsorption von NH_3 und CO_2, von Benzol und Acetondampf durch TiO_2 und SnO_2.

Ztschr. physikal. Chem. A 138 (1929), S. 459. M. Polanyi: Anwendung der Langmuirschen Theorie auf die Adsorption von Gasen an Holzkohle.

A 140, S. 81. M. Dubinin: Adsorptionserscheinungen in Lösungen. 17. Über die verschiedenen Modifikationen aktivierter Kohle,

Ztschr. angew. Chem. 41 (1929), S. 1222. M. Rabinowitsch und N. Fortunatow: Näherungsbestimmung der absoluten Größe von Poren in porösen Materialien. (Vgl. auch Journ. chem. Ind. russ. **5** [1928], S. 689.) (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 212.)

Ztschr. Elektrochem. 34 (1928), S. 528. F. Simon: Thermische und magnetische Untersuchung an adsorbierten Gasen. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 30.)

35 (1929), S. 21. G. Tammann: Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften insbesondere von Metallen.

Digitized by Google

S. 25. G. Tammann: Die Absorptionsgeschwindigkeiten von Gasen durch Metalle im harten und weichen Zustande.

Kolloid-Ztschr. 44 (1928), S. 127. H. Skumburdis: Adsorption durch verschiedene Sorten von Holzkohle. (Ref. in Bull. IV **44** [1928], S. 1455.)

S. 233. J. Traube und St. Birutowitsch: Adsorption von Dämpfen durch Holzkohle und Silikagel. (Ref. in Bull. IV **44** [1928], S. 1459.)

Transact. of the Faraday-Soc. 25 (1929), S, 24. W. E. Garner und F. E. T. Kingman: Größe der inneren Oberfläche von Holzkohle bestimmt aus der Adsorption von normalen aliphatischen Alkoholen aus wäßrigen Lösungen.

Philos. Magazine 5 (1928), S. 1081. W. E. Deming: Notiz über die Diffusion von Wasserstoff durch Eisen. (Ref. in Zentrbl. 1928 II, S. 2617.)

Journ. physical Chem. 32 (1928), S. 616. S. J. Gregg: Über die Adsorptionstheorie von Patrick. (Ref. in Bull. IV **44** [1928], S. 1460.)

Journ. Chim. phys. 25 (1928), S. 587. V. Lombard: Bemerkung zur Durchlässigkeit von Metallen gegen Gase. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 621.)

Chemistry and Industry 47 (1928), S. 369_T und 372_T. A. J. Allmand und J. E. Manning und Burrage: Eine schnelle Methode für die annähernde Bestimmung der Sorptionsisothermen von Dämpfen an Kohle. I. Das Prinzip der Methode. II. Eine Arbeitsbeschreibung für die einfache Prüfung, wieviel Dampf zurückgehalten worden ist.

Chem. Met. Eng. 35 (1928), S. 603. R. H. Wright und J. M. Marshall: Kontaktwiderstand von Kohle bei verschiedener Gasadsorption. (Vortrag in der Am. Electrochem. Soc.)

Papers pure appl. chem. Karpow-Inst. 8 (1928), S. 3. A. Frumkin und A. Donde: Hydrolytische Adsorption an Platinschwarz und Kohle. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 622.)

Indian Journ. Phys. 3 (1928), S. 53. S. S. Bhatnagar, K. N. Mathur und P. L. Kapur: Über die magnetischen Eigenschaften einiger Stoffe im adsorbierten Zustande. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 26.)

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. physikal. Chem. 139 (1928), S. 453. E. Berl, K. Heise und K. Winnacker: Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge von Motorbetriebsstoffen. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 711.)

Ztschr. angew. Chem. 42 (1928), S. 40. S. Goldschmidt und L. Orthner: Über die Ausführung katalytischer Übungspräparate im organischen Unterricht.

S. 52. H. Goldschmidt: Die katalytische Wirkung von H-Ionen im Äthylalkohol.

Ztschr. Elektrochem. 34 (1928), S. 632. W. Frankenburger, L. Andrussow und F. Dürr: Eine neue Komplexverbindung von Si, Fe und N_2. Ein Beitrag zur Frage der Stickstoffbindung an Fe.

35 (1928), S. 42. B. Neumann: Reaktionsmechanismus beim Schwefelsäurekontaktprozeß und die Wirkungsweise der Aktivatoren.

Naturwiss. 17 (1929), S. 13. H. E. Fierz-David: Über die Verwendung von Jod-Eisen als Chorüberträger.

Brennst.-Chem. 10 (1929), S. 9. C. Krauch: Katalyse in der Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen. (Vortrags-Referat.)

S. 31. A. O. Jaeger: Neue katalytische Prozesse für die Verwertung von Rohteeren. (Ref. nach Ind. Engin. Chem. **20** [1928], S. 1330.)

S. 31. A. Kling und M. D. Florentin: Hydrierungen bei hohem Druck und erhöhter Temperatur mit und ohne Katalysatoren. (Vortrags-Referat.)

Metallbörse 19 (1929), S. 120. Sei-ichi-Ueno: Negative Katalysatoren bei der Ölhydrierung.

Seifensieder-Ztg. 56 (1929), S. 36. A. Markmann und Wasiljew: Der Einfluß der Temperatur auf den Hydrogenisierungprozeß. (Referat).

Nature 122 (1928), S. 805. H. B. Dixon: Einfluß von Dampf und Wasserstoff auf die Verbrennung von CO.

S. 859. R. W. Millar: Reaktion: $Zn + CO \rightleftarrows ZnO + C$

Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), S. 1641. J. H. Walton und D. P. Graham: Untersuchung der Oxydation einiger Dicarbonsäuren durch H_2O_2 in Gegenwart gewisser Katalysatoren. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 636.)

S. 1654. W. C. Bray und R. S. Livingston: Geschwindigkeit der Oxydation von H_2O_2 durch Br und ihre Beziehung zur katalytischen Zersetzung von H_2O_2 in Brom-Bromidlösung. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 626.)

S. 3048. F. O. Rice und J. J. Sullivan: Katalytische Studien über Acetessigester. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 378.)

S. 3204. R. Livingston: Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in einer sauren Chlor-Chloridlösung. II. Eine Erklärung der Geschwindigkeitsmessungen in konzentrierter Lösung.

S. 3370. W. H. Hartung: Katalytische Reduktion von Nitrilen und Oximen. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 645.)

Journ. chem. Soc. 1928, S. 2667. A. B. Goggs: Untersuchung der Ceriumoxyd-Thoriumoxyd-Katalysatoren. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 600.)

Ind. Engin. Chem. 20 (1929), S. 1335. M. Randall und F. W. Gerar: Methansynthese aus Kohlensäure und Wasserstoff.

Digitized by Google

Journ. Soc. Chem. Ind. 47 (1928), S. 500. E. W. Maxted und Dunsby: Einfluß von Arsen auf die katalytische Aktivität von Platin für die Oxydation von SO_2.

Rec. trav. chim. 47 (1928), S. 1011. A. Th. Küchlin und I. Böseken: Mechanismus der Oxydation einiger Kohlenhydrate und mehrwertiger Alkohole durch H_2O_2 mit Fe-Salzen als Katalysatoren in saurem Medium. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 638.)

Compt. rend. 186 (1928), S. 1673. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und M. Badoche: Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften des Phosphors. (Ref. in Bull. IV 44 (1928), S. 1470.)

187, S. 1102. J. B. Senderens: Katalytische Wasserabspaltung aus Alkoholen durch Alkali Bisulfate.

Bull. [IV] **43** (1928), S. 1272. A. D. Petroff: Über die katalytische Kondensation von Zyklohexanon und Zyklohexan bei hoher Temperatur.

Chim. et Ind. (1928), Sonder-Nummer, S. 284. G. Dupont und R. Lascand: Einwirkung der Katalysatoren auf Destillation von Holz. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 710.)

Öl-Fett-Ind. (russ.) 1928, S. 25. A. Swizyn: Elektrolytische Methode zur Herstellung des stationären Nickelkatalysators für das kontinuierliche Verfahren der Fetthärtung. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 319.)

Journ. Indian chem. Soc. 5 (1928), S. 103. A. Chandra Rey und S. Dutt: Aluminiumpulver als Katalysator bei organischen Synthesen. (Ref. in Bull IV 44 [1928], S. 1710.) Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Säurefester Hartgummi. Die AEG gibt eine neue Druckschrift heraus (KWO/Gf/1002), in der die Anwendungsmöglichkeiten von Hartgummi in der chemischen Industrie als Schutz von Metallteilen gegen Säuren und Alkalien behandelt werden. Filtertrommeln, Kessel, Eimer, Ventilatoren, Zentrifugen, Rohre aus Hartgummi oder mit Hartgummi bekleidet, werden abgebildet, an Zahlenbeispielen wird der Grad der Beständigkeit des Materials gegen die verschiedensten Säuren und Alkalien veranschaulicht. Mit der Beständigkeit gegen Chemikalien verbindet der Hartgummi den Vorteil hoher Festigkeit und Beständigkeit gegen normale Temperaturschwankungen.

Materiewellen und Quantenmechanik. Zweite, verbesserte und wesentlich vermehrte Auflage. Von **A. Haas.** Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 179 S. 1929.

Wie vorauszusehen, ist dem Haasschen Buche ein klarer Erfolg beschieden gewesen. Schon jetzt erweist sich eine neue Auflage als nötig, die den raschen Fortschritten in mehreren hinzugefügten Kapiteln Rechnung trägt. Die darin begriffene, für den Physikochemiker vielleicht überhaupt wichtigste Leistung der neuen Anschauungen bedeutet die darauf begründete Theorie der homöopolaren chemischen Bindung, die auf Heitler und London zurückgeht. Man darf hoffen, daß es dem Verfasser auch weiterhin gelingt, das Buch aktuell zu erhalten, ohne den Umfang wesentlich zu erhöhen. Angesichts des bewiesenen Erfolges erscheint eine besondere Empfehlung überflüssig. Das Buch wird auch weiterhin ein geeigneter Führer in ein grundlegend wichtiges Gebiet der exakten Naturwissenschaften sein. L. Ebert.

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. Von **Heinrich Biltz.** 11. u. 12. Auflage. Verlag Walter De Gruyter & Co. Berlin und Leipzig. 1928. Preis geb. 3,50 M.

Die analytische Chemie und insbesondere die qualitative Analyse hat das Schicksal gehabt, nun seit Anbeginn eines systematischen Hochschulunterrichts der Chemie didaktisch-pädagogisch ausgewertet zu werden und währenddessen draußen in der Praxis um ihrer selbst willen betrieben und weiterentwickelt worden zu sein. Das hat auf der einen Seite z. B. zu der Groteske geführt, daß der junge Doktor in Chemie das Wolfram in seinem analytischen Verhalten nicht kennengelernt hatte, weil es im „Gang der Analyse" entweder gar nicht oder nur in der Anmerkung sich findet, in einem Zeitalter, das Zehntausende von Tonnen Wolframstahl und Millionen Wolframdraht-Lampen fabriziert, während er das Cadmium und das Kobalt, die auch in ihren Anwendungen seltene Elemente geblieben sind, bei jeder Metallanalyse berücksichtigen gelernt hat. Auf der anderen Seite hat es das gezeitigt: mit der Analyse ist es wie mit den Klassikern im Schulunterricht, sie sind uns von unseren Schulmeistern verekelt worden, und wir haben sie später selbst erleben müssen. Aber wie wir unseren Schullehrern danken sollen, daß sie uns am Werk der Klassiker unser Kulturgut zu erdenken und erfühlen vermittelt haben, so sollte der Chemiker dem danken, der ihm mit Hilfe der analytischen Chemie Beobachtung, chemisches Experimentieren und chemisches Denken beigebracht hat. Wenn dies der alleinige Zweck des analytischen Hochschulunterrichts ist (Ref. steht im Lager derjenigen, die die analytische Chemie mehr mit Rücksicht auf die praktische Anwendung schon auf der Hochschule betrieben wissen wollen), dann ist Heinrich Biltz' Buch eins der besten. Wer nach seinem Arbeitsplan die qualitative Analyse erlernt hat, besitzt in der Tat die erste Grundlage für chemische Forscherarbeit: eine gute Schulung, auf Grund klarer Gedanken sauber zu experimentieren, das Ergebnis des Versuchs nach allen Seiten hin sicherzustellen und mit dem Erfahrungswissen des Lehrers die eigene Beobachtung in eigenes experimentelles Denken umzusetzen. Daß diese Schule der Chemie gut und nicht klein ist, zeigt die Tatsache, das das Buch jetzt in 12. Auflage vorliegt.

Wilke-Dörfurt.

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Von **Heinrich Biltz.** 15. bis 17. Auflage. Verlag Walter De Gruyter & Co. Berlin und Leipzig. 1928. Preis geb. 4,80 M.

Die Frage nach der besten Art des ersten praktischen Chemie-Unterrichts an der Hochschule aufwerfen heißt an den empfindlichsten Punkt des pädagogisch-didaktischen Teils unseres Fachs rühren. Es sind vergangene Zeiten, da der schaffende Forscher seine Schüler selber anlernte und ihnen seine Kunst der Beobachtung, der Entdeckung, seine Technik des Arbeitens vermittelte. Aus den Meisterschulen sind Fachschulen geworden, mußten es werden im Laufe der Entwicklung. In Friedrich Wöhlers, in Robert Bunsens Laboratorium gab es keine gedruckte experimentelle Einführung. Jetzt haben wir zahlreiche

Digitized by Google

derartige Bücher. In ihnen ist der Geist der Klassiker auf Flaschen gezogen und wird glasweise den Praktikanten einverleibt. Es sind aber Fachschulbücher. Heinrich Biltz' Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie ist auch eins. Aber, und das zeigt sich nun, 3 Jahrzehnte nach seinem ersten Erscheinen, es ist hohe Schule. Hier spricht im gedruckten Wort zum Adepten ein Entdecker auf chemischem Gebiet, zeigt ein Meister, wie er selber das Handwerkszeug des Chemikers benutzt. Groß ist die Anstrengung, die dem Anfänger zugemutet wird, und ohne im Lehren begabte und gut geschulte Unterrichts-Assistenten kann der Erfolg dieser Einführung zweifelhaft sein. Mit ihnen aber gewährleistet sie, da sie mustergültig in der didaktischen Anlage ist, eine gründliche praktische und erste theoretische Ausbildung des jungen Chemikers, und sie dient so einem doppelten Zweck: sie vermittelt wie man Chemie lernt und sie zeigt wie man sie lehrt. Wilke-Dörfurt.

Chemie und Patentrecht. Von **Dr. Emil Müller**, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1928.

Das kleine Werk des Verfassers behandelt auf 123 Seiten in anregender Weise eine Reihe von Fragen, die für jeden Chemiker, der sich mit dem Gebiet des gewerblichen Urheberrechts beschäftigt hat, von Interesse sind, und die in der Vergangenheit in zahlreichen Abhandlungen den Gegensatz eingehender Erörterungen gebildet haben, wie aus folgender (in etwas abgeänderter Reihenfolge geordneten) Zusammenstellung der einzelnen Kapitel zu ersehen ist:

Genealogie (wohl auch Genesis genannt) der Erfindung; Nahrungs-, Genuß- und Arzneimittel, von denen die letzteren besonders eingehend behandelt werden; desgleichen Verfahren zur Herstellung von Arzneimitteln und Verfahren zum Heilen und Behandeln des menschlichen und tierischen Körpers; ferner landwirtschaftliche Verfahren, chemische Stoffe, „Bestimmtes Verfahren" (§ 1 Abs. 2, Nr. 2), Zwischenprodukte, Untersuchungsverfahren (analytische Verfahren), „Neuer Stoff" (§ 35, Abs. 2 PG) und schließlich Patente für Herstellung einerseits, Anwendung andrerseits.

Wie man sieht, handelt es sich um Fragen, über die der Kampf der Meinungen noch hin und her wogt, deren Lösung aber, sei es de lege lata, sei es de lege ferenda, dringend wünschenswert erscheint. Es braucht nur an die Frage erinnert zu werden, wieweit Legierungen an sich, d. h. als Stoffe, schutzfähig sind, oder unter welchen Voraussetzungen der Schutz auf das Verfahren zur Herstellung der Legierungen zu beschränken ist. Auch der Streit über den Schutz von Arzneimitteln und analytischen Verfahren drängt zur Entscheidung, während man bezüglich der Zwischenprodukte wohl heute im klaren darüber ist, daß die früheren Zweifel an der Patentfähigkeit von Zwischenprodukten nur einer unzutreffenden Beurteilung der technischen Bedeutung der Zwischenprodukte zuzuschreiben sind.

Wenn, wie gesagt, die Müllersche Veröffentlichung nützlich erscheint, weil sie geeignet ist, von neuem den Beteiligten zum Bewußtsein zu bringen, wieviel wichtige Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes noch heute der Klärung bedürfen, so muß, um vor Enttäuschungen zu bewahren, bemerkt werden, daß das Müllersche Buch einen Leserkreis voraussetzt, dem das deutsche Patentwesen in seinen Grundzügen wohl vertraut ist. Anfänger auf diesem Gebiet würden sich wohl nur mit Schwierigkeiten in den naturgemäß etwas spröden Stoff hineinfinden können. H. Bucherer.

Untersuchungen über Enzyme. Von **Richard Willstätter** in Gemeinschaft mit Wolfgang Graßmann, Heinrich Kraut, Richard Kuhn, Ernst Waldschmidt-Leitz und anderen Mitarbeitern. Mit 183 Abbildungen. 2 Bände. Berlin, Verlag Julius Springer 1928. Preis geb: 138,— M.

Willstätter gibt in dem vorliegenden Werk eine Sammlung seiner Untersuchungen über Enzyme, die uns zum größten Teil aus Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften schon bekannt sind und über deren Bedeutung und klassische Form wohl nichts hinzuzufügen ist. Er hat diese Arbeit noch ergänzt durch ungefähr 9 weitere Abhandlungen, die bisher nicht veröffentlicht waren.

Besonders wertvoll erscheint der 1. Abschnitt des Werkes: Zusammenfassendes, der als Einleitung Willstätters Faraday-Vorlesung (gehalten vor der Chemical Society in London im Hörsaal der Royal Institution am 18. Mai 1927), über die Probleme und Methoden der Enzymforschung enthält. An diesen Vortrag schließen sich dann die weiteren uns bekannten Veröffentlichungen Willstätters über die Isolierung, die Methoden und Maßeinheiten der Enzyme an. Der 2. Abschnitt enthält analytische Arbeiten, der 3. Abschnitt spricht über Hydrogele: Adsorbentien und Adsorptionsverfahren, der 4. über Chlorophyllase und über pflanzliche Lipasen, der 5. über Peroxydase und Katalase, der 6. über Saccharase (Invertin), der 7. über Maltase; über Laktase; über Gärung, der 8. über Spezifität der Enzyme, besonders der Carbohydrasen; über Emulsion, der 9. über Pankreasenzyme; über Leberesterase; über Magenlipase; über Spezifität tierischer Proteasen und der 10. über pflanzliche Proteasen.

Die beiden Bände enthalten in übersichtlicher Gliederung und schönem Aufbau die Arbeiten der Willstätterschen Schule über das große so wichtige und jetzt im Vordergrunde stehende Gebiet der Enzymchemie. Wir müssen Willstätter dankbar sein, daß er uns durch diese vollständige Zusammenstellung es so bequem gemacht hat auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten und alle, die heute sich auf diesem Gebiete betätigen, werden dieses Werk auf das Freudigste begrüßen und es wird ihnen von großem Nutzen sein. A. Heiduschka.

Die großen Chemiekonzerne. Von Dr. **Alfred Marcus.** Mit 6 Tafeln. Verlag von S. Hirzel in Leipzig. 1929. Kart. 8,— M.

Das Buch behandelt in klarer anschaulicher Darstellung den Aufbau der führenden Konzerne der chemischen Großindustrie, und zwar in einzelnen Abschnitten:

L'Air Liquide (Frankreich)
Imperial Chemical Industries Ltd. (England)
I. G. Farbenindustrie
Kuhlmann-Konzern (Frankreich)
Der Dupont-Konzern (U. S. A.)
Montecatini (Italien).

Man kann bei der Darstellung großer wirtschaftlicher Gebilde entweder von dem Gesichtspunkt ausgehen, den durch wirtschaftliche Triebkräfte und wissenschaftliche Fortschritte gewiesenen Entwicklungsgang aufzuzeigen, oder von der Absicht, den erreichten Stand zu einem gewissen Zeitpunkt zu registrieren. Der Verfasser bezeichnet in seinem Vorwort das letztere als sein Ziel, um in dem rapiden Tempo der Veränderungen, Erweiterungen und Verflechtungen einmal eine „Bestandsaufnahme" zu machen; er geht aber erfreulicherweise auch auf die genetischen Bedingtheiten des erreichten Zustandes — etwa vom August 1928 — ein.

Die Aufgabe wird auf knappen Raum, 100 Seiten, bewältigt.

Im Vordergrunde stehen die Fragen der Kapitalverhältnisse und der finanziellen Beziehungen, da auch dem der chemischen Industrie selbst fernerstehenden Interessenten eine kritische Stellungnahme ermöglicht werden soll. Hierzu dürfte das gegebene Material allerdings nicht ausreichen, dagegen hat sich der Verfasser selbst nicht auf das Descriptive beschränkt, sondern mit einem guten Blick für die Tendenzen der wirtschaftlichen

Digitized by Google

Weiterentwickelung versucht, kritisch Stellung zu nehmen. Man kann sich dem Urteil meist anschließen, bis auf einige Stellen wie z. B. die allzu schematische und äußerliche Behandlung der Grundlagen der Preispolitik am Stickstoffmarkt (S. 53).

Man empfindet den Wunsch, daß die Produktionsverhältnisse und die internationalen Handelsbewegungen über den Rahmen gelegentlicher Angaben hinaus systematischer hätten behandelt werden mögen. Der Wert der Anführung einer langen Reihe synthetischer Farbstoffprodukte des frz. Werks in Villers St. Paul (S. 67) erscheint demgegenüber zweifelhaft.

Sechs beigegebene größere Übersichtstafeln erleichtern die Orientierung. Eine Reihe von Druckfehlern im Text, besonders aber auf Tafel III (u. a. Fr. Bayer, Vistra, Krümmel) stören ein wenig das Gesamtbild der sorgfältigen und gewissenhaften Arbeit.

Das Buch bietet dem Volkswirt wie dem Chemiker, letzterem gerade im Hinblick auf die Notwendigkeit des Studiums wirtschaftlicher Zusammenhänge, einen begrüßenswerten Überblick. A. Czimatis.

Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung von Dr. **John Eggert**, a. o. Professor an der Universität Berlin. 552 Seiten mit 123 Abbildungen. Zweite verbesserte Auflage gemeinsam bearbeitet mit Dr. Lothar Hock, Privatdozent an der Universität Gießen. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1928. Geh. 25,— M., geb. 27,— M.

Daß das Lehrbuch von Eggert schon nach zwei Jahren in Neuauflage erscheint, ist nicht verwunderlich. Ref. hat eine Besprechung der Erstauflage in dieser Zeitschrift Bd. 33, S. 205 gegeben und damals schon die großen Vorzüge des Werkes hervorgehoben, obgleich es ihm damals natürlich noch nicht möglich war, in Einzelheiten einzudringen. In der Zwischenzeit bei häufiger Lektüre ist die Wertschätzung nur gewachsen und Ref. hat die Beobachtung gemacht, daß noch kein Buch über denselben Gegenstand einen derartigen Anklang bei den Studierenden gefunden hat. Man mag ein Kapitel aufschlagen, welches man will, stets findet man sich in der Gesellschaft desselben großen Pädagogen, der einen fesselt und nicht wieder losläßt, der ganz genau weiß, wo Schwierigkeiten in der Erfassung vorhanden sind und an solchen Punkten mit geschickt gewählten Beispielen bei der Hand ist.

Auf Einzelheiten braucht nach der früheren Besprechung nicht eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß der Verf. ihm vorhanden scheinende Mängel zu beseitigen versucht hat, ohne den elementaren Charakter des Buches und die früher gewählte Gliederung des Stoffes aufzugeben. Eine größere Umgestaltung erfuhr das Kapitel über Thermodynamik und Thermochemie und der Abschnitt über die wahren und kolloiden Lösungen, während die Darstellung der Gebiete, auf denen die Forschung inzwischen entweder fortgeschritten ist, oder bei denen neuere Anschauungen an Sicherheit gewonnen haben und zu allgemeiner Anerkennung gelangt sind, eine entsprechende Bereicherung erfahren haben.

Daß trotz aller Vervollkommnung der Umfang des Buches nicht wesentlich zugenommen hat, ist ein besonderer Vorzug. Denn soll das Buch, was sehr zu wünschen ist, in immer weitere Kreise der Studierenden eindringen und das leisten, wozu es berufen ist, das Interesse für die physikalische Chemie mehr und mehr zu wecken und zu verbreiten, dann muß es sich gewisse Grenzen setzen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß das ausgezeichnete Eggertsche Lehrbuch seinen Eroberungszug fortsetzen wird. E. M.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. System Nr. 31. Radium und Isotope. 80 Seiten. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1928. 15,— M.

Der Inhalt zerfällt in folgende Kapitel:

Radium und seine Isotope.
Radium: Geschichtliches, Vorkommen, Gewinnung von Radiumverbindungen.
Das Element: Bildung, Darstellung, Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung.
Verbindungen des Radiums.
Verwendung von Radiumsalzen.
Mesothorium: Geschichtliches, Vorkommen, Gewinnung von reinen Mesothorsalzen.
Das Element: Bildung, Physikalische Eigenschaften, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung.
Verbindungen des Mesothoriums.
Verwendungen von Mesothorsalzen.
Thorium: Geschichtliches, Bildung und Darstellung, Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung, Verwendung in der Strahlentherapie.
Aktinium: Geschichtliches, Bildung und Darstellung, Physikalische Eigenschaften, Elektrochemisches Verhalten, Chemisches Verhalten, Nachweis und Bestimmung.

E. M.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. System Nr. 21. Natrium. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1928. 150,— M.

Ein umfangreicher Band von fast tausend Seiten behandelt das Natrium, eine ungeheure Arbeitsleistung darstellend. Es ist unmöglich, in einen Referat einen Begriff von dem reichen Inhalt zu geben. Man findet nicht nur die chemische Bildung und Darstellung des Metalls und seiner Verbindungen, nebst ihrem Verhalten, die physikalischen Eigenschaften und Konstanten, sondern auch die mannigfachen elektrochemischen Methoden, die für die Darstellung des Metalls und seiner zahlreichen Verbindungen angewendet werden mit gleicher Vollkommenheit behandelt. Es dürfte schwer fallen, eine nicht berücksichtigte Literaturstelle nachzuweisen. So erfreulich das alles ist, so sieht man doch mit einem betrübten Auge auf das gewaltige Anwachsen des Umfangs solcher Sammelwerke. E. M.

Methodik der Fermente. Von **Oppenheimer-Pincussen.** Lfg. 3 bis 5, Leipzig. 1928, Georg Thieme. je 28.— M.

Mit dem Erscheinen der 5. Lieferung liegt die Methodik der Fermente abgeschlossen vor. Sie bildet den 3. Band des die Theorie und Methodik der Fermente vollständig umfassenden Handbuches „Die Fermente und ihre Wirkungen". Es enthält aus der Feder einer großen Reihe der bedeutendsten Enzymforscher des In- und Auslandes die gesamte Methodik so dargestellt, daß ein Übergreifen auf andere methodische Werke im allgemeinen nicht notwendig ist. Sie umfaßt daher auch eine Schilderung der physikalischen Hilfsmethoden, auf die die Fermentforschung wesentlich angewiesen ist.

Erich A. Müller (Berlin).

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Digitized by Google

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Frühjahrsversammlung der American Electrochemical Society in Toronto.

Die Frühjahrsversammlung der A.E.S. wird, wie schon mitgeteilt, am 27., 28. und 29. Mai 1929 in Toronto stattfinden.

Eine der Hauptsitzungen wird sich mit dem Thema „Electromagnetic Characteristics of Electrochemical Processes" beschäftigen. Die zusammenfassenden Vorträge über diesen Gegenstand werden am Montag, den 27. Mai, dem Eröffnungstage der Versammlung, gehalten werden.

Die Vorträge über „Elektrische Niederschlagsbildung", „Neuere Theorien der Elektrochemie", über „Die elektrochemische Industrie Kanadas" und „Moderne Unterrichtsmethoden in der Elektrochemie" werden in anderen wissenschaftlichen Sitzungen, die für Dienstag und Mittwoch, den 28. und 29. Mai anberaumt sind, gebracht werden.

Herbstversammlung der A.E.S. 1929 in Pittsburgh,

am 18., 19. und 20. September.

Es sind für diese Versammlung folgende Verhandlungsgegenstände in Aussicht genommen:

„Contribution of Electrochemistry to Aeronautics".
„Dialysis and Electro-Osmosis",
„Electrochemistry of the Vacuum Tube",
„Physical Measurements in Chemical Laboratories".

Weltkraft-Teil-Konferenz in Barcelona.

Die Konferenz findet vom 15. bis 23. Mai 1929 zugleich mit der Weltausstellung in Barcelona und der Ibero-Amerikanischen Ausstellung (in Sevilla) statt. Im Anschluß daran sind bis zum 4. oder 5. Juni Besichtigungen und Exkursionen vorgesehen.

Die Konferenz ist dem Hauptthema „Gesamt-Ausnutzung der Wasserkräfte" gewidmet und wird das umfassende Stoffgebiet in 5 großen Themengruppen behandeln.

Anmeldungen deutscher Teilnehmer sind baldmöglichst zu richten an das Deutsche Nationale Komitee der Weltkraftkonferenz, Berlin NW 7, Ingenieurhaus, Friedrich-Ebert-Str. 27.

Mitglieder der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, die teilzunehmen beabsichtigen, werden höflichst gebeten, dieses der Geschäftsstelle der D.B.G., Seelze Nr. 197 bei Hannover, melden zu wollen.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Dr. J. Franck, Göttingen, wurde die durch das Ableben des Prof. Dr. W. Wien erledigte Prof. für Experimentalphysik an der Universität München angeboten.

Dr.-Ing. Josef Nußbaum, Dozent an der Technischen Hochschule in Wien, wurde zum a. o. Prof. für Enzyklopädie der chemischen Technologie an der gleichen Hochschule ernannt.

Ernannt wurde: Prof. Dr. O. Hahn, bisher zweiter Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, zum Direktor dieses Instituts.

Priv.-Doz. Dr. F. Krauß zum nichtbeamteten a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Braunschweig.

Dr. H. Senftleben, Priv.-Doz. für Physik, Breslau, zum nichtbeamteten a. o. Professor.

Dr. Otto Fürth in Wien wurde zum Ordinarius für angewandte medizinische Chemie an der Universität als Nachfolger von Prof. Fromm ernannt.

Prof. Dr. E. Wedekind wurde zum Rektor der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden gewählt.

Prof. Dr. Benno Bleyer von der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan ist als Nachfolger von Prof. Paul zum Ordinarius für pharmazeutische und angewandte Chemie an der Universität München ernannt worden.

Dr. Fritz Paneth, a. o. Prof. und Abteilungsvorsteher am chemischen Institut der Universität Berlin, wurde als Nachfolger von Prof. Meerwein nach Königsberg berufen.

Prof. Dr. Bernhard Lepsius, früher leitender technischer Direktor der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron und Generalsekretär der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Ehrenmitglied des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, beging am 3. Februar seinen 75. Geburtstag.

Dr. Ing. E. h. Konrad Matschoß wurde zum Honorarprofessor für Geschichte der Maschinentechnik an der Technischen Hochschule Berlin ernannt.

Dr. K. Lark-Horovitz wurde zum ordentlichen Professor der Physik und Vorstand des physikalischen Forschungs-Laboratoriums in Purdue University, U. S. A., ernannt.

Prof. Dr. Werner Mecklenburg ist jetzt als wissenschaftlich-technischer Berater beim Obersten Volkswirtschaftsrat in Moskau tätig. Auf die ihm seinerzeit zugesagte Professur an der Technischen Hochschule in Moskau hat er verzichtet.

Prof. Ludwig Storch, o. ö. Prof. für physikalische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, hat am 6. Februar sein 70. Lebensjahr vollendet und tritt in den Ruhestand. Bis zur erfolgten Neubesetzung wird er die Obliegenheiten dieser Professur vertretungsweise weiterführen.

Dr. phil. Dr. Ing. E. h. Max Buchner-Hannover wurde auf einstimmigen Beschluß des Senates der Technischen Hochschule zu Braunschweig wegen seiner hervorragenden Verdienste um die Förderung der chemischen Industrie die Würde eines Ehrensenators verliehen.

Berichtigung der Angabe im vorigen Heft Nr. 2.: a. o. Prof. Studienrat Dr. Ferencz Jüttner war nicht Privatdozent für technische Physik, sondern für theoretische Physik an der Universität Breslau.

Digitized by Google

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. März einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2362. Ebert, Dr. Werner, Essen (Ruhr), Kaiserstraße 62. I.; durch Schenck.

„ 2363. Chilesotti, Dr. Alberto, Brescia (Italien), Casella Postale 110; durch Erich Müller.

„ 2364. Schumacher, Dr. Hans Joachim, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1; durch Bodenstein.

„ 2365. Jost, Dr. Wilhelm, Hannover, Callinstr. 46; durch Bodenstein.

„ 2366. Schilow, Prof. Nicola, Mylnikow perenlok 9, Moskau; durch Bodenstein.

„ 2367. Ipertiew jr., Dr. Wladimir aus Leningrad, z. Zt. Berlin W 15, Xantener Str. 15a IV; durch Tödt.

„ 2368. Kartenbeck, Dipl.-Ing. Werner, Hamburg 24, Schürbeckerstr. 3 bei Hausen; durch Jaenicke.

„ 2369. Benzing, Dr.-Ing. Ernst, Hamburg 24, Immenhof 9 I r.; durch Jaenicke.

„ 2370. Titoff, Prof. Dr. Alexander, 131 Rue Cambronne, Paris (war früher Mitglied); durch Bodenstein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2425. Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G., Visp (Wallis, Schweiz).

„ 2426. Moles, Prof. Dr. E., Laboratorios de Quimica de la Facultad de Ciencías, S. Bernardo 49, Madrid (8).

„ 1102. Laboratorium für angewandte Chemie, München, Karlstr. 29.

„ 2427. Ourisson, Jaques, Directeur technique des Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, Thann (Frankreich).

„ 2428. Petersen, Prof. Julius, Kopenhagen, Polytechnische Lehranstalt.

„ 2429. Lappe, Direktor, Dr.-Ing. E. h. Franz, Ludwigshafen a. Rh., Wöhlerstr. 8.

Adressenänderungen.

Nr. 2104. del Fresno, Dr. Carlos, jetzt Ordentlicher Professor der anorganischen Chemie an der Universität, Asturias 3, Oviedo (Spanien).

„ 1987. Holluta, Priv.-Doz. Dr. Josef, jetzt Brünn (Mähren), Alois Konečnyplatz 6, II.

„ 2324. Hückel, Priv.-Doz., Dr. Erich, jetzt University College, Chemistry Department, London W. C. 1, Gower Street.

„ 2192. König, cand. chem. Georg, jetzt Göttingen, Obere Masch 17; früher Baurat-Gerberstr. 2.

„ 1646. Deutsche Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft m. b. H., Berlin O 17, Rotherstr. 16/19 und nicht Barenbergstr. 11/14.

„ 2210. Peters, Dr. Kurt, jetzt Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, früher Berlin N. IV.

Nr. 1894. Liebknecht, Dr. Otto, jetzt Berlin, Luisenstraße 30; früher Berlin-Grunewald.

„ 2257. Bappert, Dr. Rudolf, jetzt Sandersdorf-Bitterfeld, E. Borsbachstr. 23, früher Bitterfeld-

„ 1925. Weichselfelder, Dr. Theodor, jetzt Berlin. Tegel, Straße 40, Nr. 27/I l.; früher Berlin-Weidmannslust.

„ 1981. Stäckel, Dr. Walter, jetzt Bochum, Christstraße 15; früher Trankgasse 6.

„ 1358. Reichinstein, Professor Dr. D., jetzt Berlln-Charlottenburg, Postamt 2, Schließfach 51; früher Frankfurt a. M.

„ 2251. Heusler, Dr. Otto, Chemiker der J. G. Farbenindustrie A. G., jetzt Mannheim, Weskinstraße 8 II; früher Waldparkstr. 39.

„ 2321. Smekal, Professor Dr. Adolf, jetzt Institut für theoret. Physik, Halle a. S., Paradeplatz 6; früher Wien.

„ 1799. Zisch, Dr. Walter, jetzt Frankfurt a. M., Kaiser-Sigmund-Str. 1, früher Ffm.-Eschersheim.

„ 2211. Swinne, Dipl.-Ing. Richard, jetzt Berlin-Steglitz, Lessingstr. 2; früher Wuthenowstr. 13.

„ 1466. Dolch, Dr.-Ing. Paul, jetzt Berlin-Charlottenburg, Kuno Fischerstr. 13; früher Aussig a. E.

„ 1803. Schmitt, Dr. Karl Otto, jetzt Ludwigshafen a. R., Grünerstr. 11 II; früher Oppau.

„ 1806. Lark-Horovitz, Dr. Karl, jetzt o. Professor of Physics, Department of Physics, Purdue University, Lafayette, Indiana, U. S. A.

„ 1807. Griesbach, Dr. Robert, jetzt Wolfen, Kr. Bitterfeld, Beamtenkasino, Farbenfabrik; früher Ludwigshafen-Friesenheim.

„ 2416. Kuhlmann, August, jetzt 521 Jefferson Avenue, Niagara Falls N. Y.; früher 137—58th St.

Verband Deutscher Chemischer Vereine.

Satzungen.

§ 1. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft, die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein deutscher Chemiker e. V. schließen sich, zwecks Erleichterung der Zusammenarbeit, zur Vertretung gemeinsamer Interessen, insbesondere bei internationalen Anlässen zu einem **Verband Deutscher Chemischer Vereine** zusammen.

§ 2. Der Sitz des Verbandes ist Berlin. Die Geschäftsstelle befindet sich bei der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Geschäftsjahr ist das Kalenderjahr.

§ 3. Die Geschäfte des Verbandes führt ein siebengliedriger Vorstand. Ihn bilden die Vorsitzenden der drei angeschlossenen Gesellschaften, je ein von der Deutschen Chemischen Gesellschaft und dem Verein Deutscher Chemiker von Jahr zu Jahr ernanntes Mitglied, sowie zwei Wissenschaftler, die von den fünf Genannten auf jeweils drei Jahre hinzugewählt werden. Wiederwahl ist zulässig. Die Mitgliedschaft im Vorstand ist ehrenamtlich.

§ 4. Der Vorstand wählt zu Anfang jeden Jahres aus seiner Mitte einen Vorsitzenden und einen stellvertretenden Vorsitzenden, der jenen im Behinderungsfalle vertritt. Wiederwahl ist zulässig.

§ 5. Der Vorstand tritt auf Einladung des Vorsitzenden zu Sitzungen zusammen. Die Vorsitzenden der drei zusammengeschlossenen Vereine können sich aus wichtigen Gründen durch ein anderes Mitglied ihres Vereins-Vor-

Digitized by Google

standes vertreten lassen. Der Vorstand ist beschlußfähig, wenn mindestens fünf Mitglieder zugegen sind. Beschlüsse, die in der Sitzung gefaßt werden, sind gültig, wenn mindestens vier Mitglieder dafür gestimmt haben.

Der Vorsitzende kann Entschließungen auch auf schriftlichem Wege herbeiführen. Zu ihrer Gültigkeit müssen mindestens fünf Vorstandsmitglieder dafür gestimmt haben. Auf Verlangen von zwei Vorstandsmitgliedern ist der Vorsitzende gehalten, eine Sitzung einzuberufen. Ein im Gange befindliches schriftliches Abstimmungsverfahren ist auf Antrag zweier Mitglieder des Vorstandes abzubrechen und dafür eine Sitzung einzuberufen. Die Beschlüsse binden die drei zusammengeschlossenen Vereine im Rahmen der von diesen erteilten Vollmachten.

§ 6. Über alle Verhandlungen und Beschlüsse des Vorstandes sind den drei zusammengeschlossenen Vereinen vom Vorsitzenden unterzeichnete Berichte zuzustellen.

§ 7. Der Verband ist befugt, von den drei zusammengeschlossenen Vereinen einen Jahresbeitrag zu erheben, der sich nach der Mitgliederzahl auf die Vereine verteilt. Ein Betrag von mehr als 50 Pfg. je Vereinsmitglied darf nur auf Grund einstimmigen Vorstandsbeschlusses erhoben werden. Die Höhe der Jahresleistung gibt der Vorstand spätestens im November jeden Jahres den drei zusammengeschlossenen Vereinen bekannt, die sie im Januar des Folgejahres zu entrichten haben.

Außeninstitut der Technischen Hochschule Berlin.

Die Metallographischen Ferienkurse an der Technischen Hochschule zu Berlin unter Leitung von Professor Dr.-Ing. Hanemann finden im März ds. Js. statt.

Kurs I dauert vom 6. bis 16. März. (Technik der Metallographie, Kristallisationslehre, Zustandsschaubilder, Metallographie von Stahl, Grauguß, Temperguß, Hartguß, Kupfer, Messing, Bronze, Metallegierungen, Leichtmetalle, Grundzüge der Wärmebehandlung und Schmiedebehandlung, des Glühens, Härtens, Vergütens.)

Kurs II vom 18.—22. März. (Röntgenspektroskopie, ternäre Zustandsschaubilder, Verfestigung und Rekristallisation, spezielle Metallographie des Stahls und Graugusses.)

Die Kurse bestehen aus täglich 2 Stunden Vortrag und 4 Stunden Übungen. Die Teilnehmergebühr beträgt 175,— M. für Kurs I und 100,— M. für Kurs II.

Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Außeninstitut der Technischen Hochschule, Charlottenburg 2, Berliner Str. 171; ebenfalls sind von hier die Prospekte der Kurse einzufordern.

Pressenotiz

Eine Bernhard-Lepsius-Stiftung ist zu Ehren von Prof. Dr.,Dr.-Ing. E. h. B. Lepsius Berlin, gelegentlich seiner 75. Geburtstagsfeier errichtet worden, deren Zinsen dazu verwendet werden sollen, bedürftigen Studierenden der Chemie an deutschen Hochschulen Beihilfen zur Beschaffung wichtiger Lehrbücher zu gewähren.

Den Grundstock haben gezeichnet die Herren: Geh. Rat Prof. Dr. Anschütz, Darmstadt; Prof. Dr. Bodenstein, Berlin; Direktor Dr. Max Buchner, Hannover; Direktor H. Degener, Berlin; Direktor Prof. Dr. Duden; Frankfurt a. M.; Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Marckwald, Berlin; Dr. Plieninger, Frankfurt a. M.; Hofrat Prof. Dr. Schlenk, Berlin; Direktor Dr. Specketer, Frankfurta. M., Prof. Dr. Stock, Karlsruhe; Geh. Rat. Prof. Dr. Thoms, Berlin; Geh. Rat Prof. Dr. Wieland, München; ferner: Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen; I. G. Farbenindustrie A. G.; Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands; Verlag Chemie G. m. b. H.

Es ergeht nun an alle Chemiker, insbesondere an die Bekannten und Freunde des Jubilars die Aufforderung, einmalige Beiträge zu zeichnen, um ein möglichst großes Kapital zusammen zu bekommen, dessen Verwaltung von einem besonderen Kuratorium besorgt werden wird. Zeichnungen werden erbeten unter: „Bernhard Lepsius-Stiftung“ an den „Verlag Chemie“, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3, Postscheckkonto: Berlin NW 7, Nr. 15275; Bankkonto: Deutsche Länderbank, Berlin NW 7, Unter den Linden 78.

Abkommen zwischen der American Electrochemical Society (A.E.S.) und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Wir machen unsere Mitglieder wiederholt auf das mit der A.E.S. im vergangenen Jahre getroffene Abkommen — betr. Vergünstigung bei der Erwerbung der gegenseitigen Mitgliedschaft aufmerksam.

Einzelheiten über dieses Abkommen, sowie über die unseren Mitgliedern daraus erwachsenden Vorteile finden sich in dem Nov.-Heft der Ztschr. Elektrochem. S. 795/96.

Wir bitten die Mitglieder der D.B.G., recht zahlreich von diesen Vergünstigungen Gebrauch zu machen, indem sie die Mitgliedschaft der A.E.S. erwerben.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse: Sitzungsberichte, Abteilung IIa. 137. Band., 8. Heft:

Daraus ist zu erwähnen:

a) E. Chwalla, Die Stabilität zentrisch und exzentrisch gedrückter Stäbe aus Baustahl.

b) F. Weiß-Teßbach, Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 224. Mikrokalorimetrische Messung der Absorption der γ-Strahlung von RaC.

c) G. Kirsch und H. Petersson, Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 225. Die Ausbeutefrage bei Atomzertrümmerungsversuchen.

2. **Sitzungsberichte, Abteilung IIb, Chemie,** 137. Bd, 8. Heft und 9. Heft.

a) L. Moser und A. Brukl, Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen.

b) F. Emich, Über die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten.

c) A. Skrabal, w. M. d. Akad. d. Wiss., und M. Rückert, Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Mono- und Dichloressigsäureesters.

d) W. J. Müller und K. Konopicky Zur Theorie der Passivitätserscheinungen III.

e) A. Kailan und E. Leisek, Die Zersetzung von Persulfaten in wässriger Lösung.

3. National Research Council of Japan. Japanese Journal of Physics, Vol. V, Nr. 2.

Daraus ist zu erwähnen:

S. Kikuchi: Diffraction of Cathode Raysby Mica.

4. Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research, Vol. VIII, Nr. 1.

a) A Few Improvements in the Apparatus of Micro-Duma. By S. Okido.

b) Experimental Study of Annealing of Metals by a New Sensitive Differential Dilatometer. By S. Togino and K. Yamaguchi.

5. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, Vol. 9. Nr. 168-169, Nr. 170 und Nr. 172.

Hieraus ist zu erwähnen:

a) Physico-Chemical Studies on Bioluminescence.

b) VI.-The Mechanism of Luminescence in the Cypridina Luciferin and Luciferase Suggested. By S. Kanda.

c) The Slip-Bands Produced when Crystals of Aluminium are stretched. Part II.- Extension at High Temperatures. By Yamaguchi and S. Togino.

d) A Trial to Remove Hydrogen From Higher Fatty Acids. By T. Suzuki and T. Kurita.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

CHEMICAL LIBRARY

MAY 2 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg

von

Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 4 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | April 1929 (S. 161—216)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers.
Anzeigen nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Pool

Nr. 4 **Zeitschrift für Elektrochemie** XXXV. Jahrg.

Inhalt des vierten Heftes

XXXIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V. vom 8. bis 12. Mai in Berlin. Tagesordnung 161
Eine neue Methode zur Messung kleiner Drucke mit Fernanzeige. Von A. Simon und F. Fehér ... 162
Die Aufnahmefähigkeit der Platinmetalle für Wasserstoff. Von Erich Müller und Kurt Schwabe 165
Oberflächenspannung binärer flüssiger aus einem assoziierten und einem nichtassoziierten Komponenten bestehender Mischungen. Von K. M. Stachorsky ... 185
Eine thermometrisch verfolgbare monomolekulare Reaktion in wäßriger Lösung. Von W. A. Roth 186
Über die Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde. Von Walter Kangro und Rudolf Flügge ... 189
Über eine Braunstein-Salmiak-Reaktion. Von C. Drotschmann ... 194
Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Salzdämpfen. Von Hugo Querengässer ... 199
Die Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und die Messung von Elektrolytwiderständen nach einer visuellen Methode. Von G. Jander und O. Pfundt 206
Zum Problem der Bestimmung des Reifungssilbers in photographischen Emulsionen. Von Fritz Weigert und Franz Lühr ... 209
Über höhere Werte von $\frac{e}{m}$, erhalten mit einer Thomson-Vakuumröhre. Von Satyendra Ray ... 209
Zeitschriftenschau ... 211
Bücherschau ... 213
Nachrichtenteil ... 214
Versammlungen und Versammlungsberichte ... 214
Hochschul- und Personalnachrichten ... 214
Vereinsnachrichten ... 214
Verschiedenes ... 216

Sachen

Braunstein-Salmiak-Reaktion, Drotschmann ... 194
Bücherschau ... 213
Chlor, Wirkung auf Eisenoxyde, Kangro und Flügge 189
Deutsche Bunsen-Gesellschaft, XXXIV. Hauptversammlung, Tagesordnung ... 161
Drucke, Messung kleiner, mit Fernanzeige, Simon und Fehér ... 162
Eisenoxyde, Wirkung von Chlor auf, Kangro und Flügge ... 189
Elektrolytwiderstände, Messung nach visueller Methode, Jander und Pfundt ... 206
$\frac{e}{m}$-Werte mit Thomson-Vakuumröhre, Ray ... 209
Emulsionen, photographische, Bestimmung des Reifungssilbers, Weigert und Lühr ... 209
Fernanzeige bei Messung kleiner Drucke, Simon und Fehér ... 162
Hochschul- und Personalnachrichten ... 214
Konduktometrische Titrationen, visuelle Methode, Jander und Pfundt ... 206
Leitfähigkeitstitrationen, bzw. Messungen, visuelle Methode, Jander und Pfundt ... 206
Leitvermögen, elektrisches von Salzdämpfen, Querengässer ... 199
Monomolekulare Reaktionen, thermometrisch verfolgbare, Roth ... 186
Nachrichtenteil ... 214
Oberflächenspannung flüssiger aus assoziierten und nichtassoziierten Komponenten bestehenden Mischungen, Stachorsky ... 185
Platinmetalle, Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, E. Müller und Schwabe ... 165
Reaktion, monomolekulare, thermometrisch verfolgbare, Roth ... 186
Reifungssilber, Bestimmung in photographischen Emulsionen, Weigert und Lühr ... 209
Salmiak-Braunstein-Reaktion, Drotschmann ... 194
Salzdämpfe, elektrisches Leitvermögen, Querengässer ... 199
Thomson-Vakuumröhre, $\frac{e}{m}$-Werte mit, Ray ... 209
Vereinsnachrichten ... 214
Versammlungen und Versammlungsberichte ... 214
Verschiedenes ... 216
Wasserstoff, Aufnahme durch Platinmetalle, E. Müller und Schwabe ... 165
Zeitschriftenschau ... 211

Personen

Drotschmann, C., Braunstein-Salmiak-Reaktion .. 194
Fehér, F., s. A. Simon
Flügge, Rudolf, s. Walter Kangro
Jander, G. und O. Pfundt, Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und die Messung von Elektrolytwiderständen nach einer visuellen Methode .. 206
Kangro, Walter und Rudolf Flügge, Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde ... 189
Lühr, Franz, s. Fritz Weigert
Müller, Erich und Kurt Schwabe, Aufnahmefähigkeit der Platinmetalle für Wasserstoff 165
Pfundt, O., s. G. Jander
Querengässer, Hugo, Elektrisches Leitvermögen von Salzdämpfen ... 199
Ray, Satyendra, Höhere Werte von $\frac{e}{m}$, erhalten mit einer Thomson-Vakuumröhre ... 209
Roth, W. A., Thermometrisch verfolgbare monomolekulare Reaktionen in wäßriger Lösung 186
Schwabe, Kurt, s. Erich Müller
Simon, A. und F. Fehér, Neue Methode zur Messung kleiner Drucke mit Fernanzeige ... 162
Stachorsky, K. M., Oberflächenspannung binärer flüssiger aus einem assoziierten und einem nichtassoziierten Komponenten bestehender Mischungen 185
Weigert, Fritz, und Franz Lühr, Bestimmung des Reifungssilbers in photographischen Emulsionen ... 209

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** April 1929. Nr. 4 (S. 161—216).

XXXIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

vom 8. bis 12. Mai 1929 in Berlin.

Tagesordnung.

Die stets zunehmende Belastung der Hauptversammlung mit Vorträgen haben den ständigen Ausschuß zu dem Beschluß veranlaßt, versuchsweise bei der diesjährigen Tagung schon am Donnerstag eine allgemeine Sitzung stattfinden zu lassen, jedoch erst so spät, daß Teilnehmer aus mäßig entfernten Wohnorten noch am gleichen Tage reisen können. Überdies sollen die Sitzungen so durchgeführt werden, daß sie nur durch eine kurze, einem kalten Frühstück gewidmete Pause unterbrochen, gegen 16 Uhr spätestens schließen, damit für den persönlichen Verkehr der Teilnehmer mehr Zeit bleibt. Notfalls kann am Sonnabend eine Parallelsitzung abgehalten werden. Das Programm weist daher gegen früher einige Abweichungen auf.

Mittwoch, den 8. Mai. Sitzung des ständigen Ausschusses.

Donnerstag, den 9. Mai, 14—18 Uhr Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses, NW 6, Luisenstr. 58—59. Kurze Eröffnung durch den ersten Vorsitzenden, Einzelvorträge.

20 Uhr Begrüßungsabend im großen Festsaal von Kroll, NW 40, gegenüber dem Reichstagsgebäude.

Freitag, den 10. Mai, 9,15 Uhr pünktlich. Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses. Begrüßung der Hauptversammlung durch den ersten Vorsitzenden. Ansprachen. Zusammenfassende Vorträge über das Thema:

„Die heterogene Katalyse".

Einzelvorträge, die mit diesem Hauptthema zusammenhängen.

Während der Sitzung etwa $12^1/_2$ Uhr Frühstückspause — Büfett in der Halle des Hauses — Schluß der Sitzung etwa $15^1/_2$ Uhr.

Sonnabend, den 11. Mai, 8,45 Uhr pünktlich. Sitzung im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses. Geschäftliche Sitzung. Einzelvorträge etwa ab 9,15 Uhr. Frühstückspause und Schluß wie am Vortage. Nach Bedarf Parallelsitzung im kleinen Hörsaal (280 Plätze) des Langenbeck-Virchow-Hauses.

20 Uhr Empfang durch die Stadt Berlin im Rathaus.

Sonntag, den 12. Mai, Ausflug nach den Havelseen und nach Potsdam, Autobus und Dampfer. Abfahrt etwa 11 Uhr, Rückkehr nach Berlin etwa 18 Uhr.

Alles Nähere, auch bezüglich des Damenprogramms, wird in der Einladung mitgeteilt, die jedem Mitglied durch die Post zugeht.

Vorträge zum Hauptthema:

„Heterogene Katalyse".

1. F. Haber, Einleitung.
2. M. Bodenstein, Wirkungen der Wand bei der Gasreaktion.
3. H. R. Kruyt, Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse.
4. M. Volmer, Keimwirkung und Keimbildung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse.
5. H. S. Taylor, Über aktive Stellen an Katalysatoren.
6. O. Warburg, Messungen spezifischer und nichtspezifischer Verdrängung an katalytisch wirksamer Kohle.
7. F. London, Quantenmechanische Deutung des Vorganges der Aktivierung.
8. M. Polanyi, Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen.

Angemeldete Einzelvorträge:

1. J. P. Wibaut-Amsterdam, Anlagerung von gasförmigem Halogen-Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einfluß von Kontaktsubstanzen.
2. E. Cohen-Utrecht, Neue Untersuchungen über die Metastabilität der Materie und unsere physikalisch-chemischen Konstanten.
3. C. G. Hüttig-Prag (gemeinschaftlich mit A. Zörner), Über die zeitlichen Veränderungen der katalytischen Wirksamkeit von Eisenoxyd-Hydraten.
4. R. Fricke-Münster, Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen.
5. E. Jänecke-Heidelberg, Das System Wasser-Kohlensäure-Ammoniak.
6. C. Drucker-Leipzig, Adsorption und Gasreibung.
7. Wolf J. Müller-Wien, Kinetik der Passivitätserscheinungen.
8. E. Abel-Wien, Über das Gasgleichgewicht zwischen Stickstoff-Monoxyd-Dioxyd und Trioxyd, von E. Abel und J. Proisl.

Digitized by Google

9. F. F. Nord und J. Weichherz-Berlin, Neuere Ergebnisse zum Mechanismus der Enzymwirkung.
10. G. Scheibe-Erlangen, Über die Beziehungen zwischen dem Abscheidungspotential der Halogenionen und ihrem Absorptionsspektrum im Ultraviolett.
11. K. Fischbeck-Tübingen, Über die Aktivierungswärmen einiger Schwermetalloxyde.
12. H. Reinhold-Halle a. S., Über Thermolyse fester Stoffe (Ludwig-Soret-Phänomen).
13. K. F. Bonhoeffer und Harteck-Berlin, Experimente über Para- und Orthowasserstoff.
14. Fr. Fichter-Basel, Neue Versuche über die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren.
15. G. M. Schwab-München, Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments (gemeinsam mit E. Pietsch).
16. G. M. Schwab-München, Neue Messungen über katalytische Ammoniakspaltung (nach Versuchen von Hildegard Schmidt).
17. A. Lottermoser-Dresden, Über die Katalyse des Hydroperoxyds durch Wolfram.
18. J. Traube-Charlottenburg, Über die Stabilität des Submikrons. Kristallbildung und Kristalllösung.
19. A. Smekal-Halle a. S., Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse.
20. A. Coehn-Göttingen, Nachweis von Protonen in Metallen.
21. H. Mark-Ludwigshafen, Das Studium fester Oberflächen durch Adsorption.
22. P. Günther-Berlin, Die Zerfallsreaktionen des Bariumacids. (Nach Versuchen gemeinsam mit den Herren A. Ringbom und Andreew.)
23. F. Simon-Berlin, Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. (Nach Versuchen gemeinsam mit den Herren Edwards und Ruhemann.)
24. E. Pietsch, A. Kotowski und G. Behrend-Berlin, Topochemische Reaktionen. Experimenteller Nachweis der Adlineation. (Vorgetragen von E. Pietsch.)
25. K. Wohl und G. v. Elbe-Berlin, Feuchtigkeit als Wärmeschutz bei Gasexplosionen und Messung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes. (Vorgetragen von G. v. Elbe.)
26. B. Lewis und H. J. Schumacher-Berlin, Über die Reaktion zwischen Brom und Ozon. Der durch Brom sensibilisierte Ozonzerfall, Darstellung und Eigenschaften eines Bromoxyds. (Vorgetragen von H. J. Schumacher.)
27. H. J. Schumacher und G. Sprenger, Nitrylchlorid. Darstellung und thermischer Zerfall. (Vorgetragen von G. Sprenger.)
28. F. M. Centnerzwer-Riga, Einfluß der Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums.

EINE NEUE METHODE ZUR MESSUNG KLEINER DRUCKE MIT FERNANZEIGE.

Von *A. Simon* und *F. Fehér*.

Bei der thermischen Bearbeitung des Manganheptoxyds zur Aufnahme seiner Zersetzungstensionskurven erwies sich ein Verweilen im Reaktionsraum zur genauen Ablesung kleiner Drucke wegen der Explosivität der Substanz als sehr gefährlich. Wir haben deshalb, um die Druckablesungen in einem anderen Raum, unabhängig von der Zersetzungsapparatur, betätigen zu können, die im folgenden beschriebene Methode zur Messung kleiner Drucke mit Fernanzeige ausgearbeitet, da für unseren Spezialfall keines der bisher beschriebenen Verfahren[1]) in Frage kam.

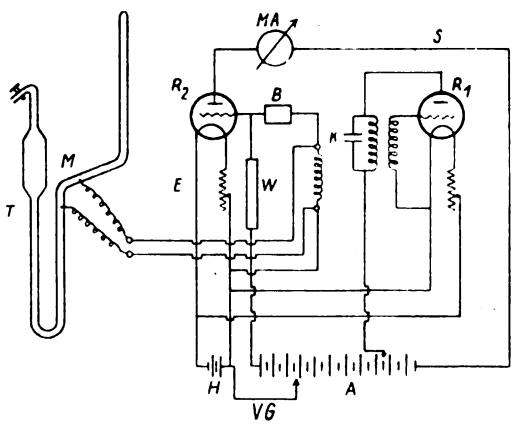


Fig. 1.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß in einer als Sender[1]) geschalteten Radioröhre R_1 (Fig. 1) durch einen elektrischen Schwingungskreis elektromagnetische Wellen erzeugt und auf einen ähnlich angeordneten Empfangskreis mit der Röhre R_2 übertragen werden. Nun sind ja bekanntlich die durch elektromagnetische Wellen in einem Empfängerschwingungskreis induzierten Ströme dann am stärksten, wenn Sende- und Empfängerschwingungskreis sich in Resonanz befinden. Die Abstimmung der Schwingungskreise aufeinander geschieht mittels variabler Kondensatoren, die hier als K (Senderkreis) und M (Empfängerkreis) bezeichnet sind. Wie aus Fig. 1 zu ersehen, ist die Schaltung des Senderkreises S die eines einfachen

[1]) Ostwald-Luther, Physico-chem. Messungen, 4. Aufl., Leipzig 1925, S. 162ff.; Smits, Ztschr. physikal. Chem. **39**, 385 (1902); **51**, 33 (1905); Richards u. Mark, ebenda, **43**, 478 (1903); E. Hering, Ann. d. Phys. (4), **21**, 319 (1906); Frazer u. Lovelace, Ztschr. physikal. Chem. **89**, 154 (1914); Henry, C. R. **155**, 1078 (1912); Journ. de Phys. III 652 (1913); Drucker, Jiméno u. Kangro, Ztschr. physikal. Chem. **90**, 513 (1915); Langmuir, Physikal. Rev. **1** (2) 1, 337 (1913); Haber u. Kerschbaum, Ztschr. Elektrochem. **20**, 296 (1914); Rohn, Ztschr. Elektrochem. **20**, 539 (1914); v. Pirani, Verhandlg. d. physikal. Ges. **8**, 686 (1906); Daudt, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 258 (1923); Bodenstein u. Wachenheim, Ber. **51**, 265 (1918); McLeod, Phil. Mag (4), **48**, 110 (1874); A. Stock, Handb. d. Arbeitsmeth. in der anorg. Chem. Bd. II, S. 8ff. a. a. O., Leipzig 1925; Dieterici, Wied. Ann. 68, 858 (1899); Scheel u. Heuse, Tech. Phys. Ges. **19**, 785 (1909); **10**, 785 (1908); Verhandlg. d. physikal. Ges. **11**, 1 (1909); Ztschr. Instrumentenkunde, **29**, 344, 14 (1909); **30**, 45 (1910); Stock u. Gibson, Ber. **45**, 3527 (1912); Smith u. Taylor, Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 1393 (1924); A. Töpler, Wied. Ann. **56**, 609 (1895); Rayleigh, Ztschr. physikal. Cem. **37**, 113 (1901); **41**, 72 (1902).

[1]) Über die Verwendung von Elektronenröhren für phys.-chem. Messungen siehe Ostwald-Luther, 4. Aufl., Leipzig 1925, S. 541ff, wo sich auch eine anschauliche Beschreibung der Wirkungsweise der Röhren befindet.

Digitized by Google

Röhrensenders, während diejenige des Empfängerkreises E als Röhrengalvanometerschaltung[1]) bezeichnet wird, nur daß der zur Kompensation des Anodenstromes (bei Ostwald-Luther) gezeichnete Kompensationskreis, bestehend aus Rheostaten-Widerstand, R und der Batterie CB, hier durch eine geeignete Gittervorspannung VG ersetzt ist. Im Speziellen bedeuten: H = Heizbatterie, A = Anodenbatterie, MA = empfindliches Milliampèremeter, B = Blockkondensator, W = Hochohmwiderstand und M = Meßkondensator. Als variablen Kondensator der Empfängerstation schaltet man nun die Druckapparatur, die in unserem speziellen Fall ein Hüttigsches[2]) Tensimeter T war. Letzteres wird nun dadurch ein Kondensator, daß man, wie Fig. 2 darstellt, zu seinem inneren Belag das im Manometer befindliche Quecksilber Q und zu seinem äußeren Belag ein Stück Stanniolfolie Z macht, die man um den nahezu wagerechten Teil des einen Tensimeterschenkels so herumwickelt, daß das Quecksilber Q bei Hochvakuum bis zu einer ganz bestimmten Höhe hineinreicht.

Bei Druckveränderung wird das Quecksilber in dieser Stanniol-belegten Röhre vorrücken und dadurch die Kapazität des Kondensators ändern. Wenn wir nun den Empfängerschwingungskreis so abstimmen, daß bei völligem Hochvakuum durch die Stellung des Quecksilbers der Kondensator eine solche Kapazität hat, daß Sender und Empfängerschwingungskreis sich in Resonanz befinden, so wird bei der geringsten Druckveränderung durch das Steigen des Quecksilbers die Kapazität des Kondensators geändert und in diesem verstimmten Schwingungskreis der Ausschlag des Ampèremeters kleiner werden, und zwar um so mehr kleiner werden, je verstimmter der Stromkreis ist. Der Schwingungskreis des Empfängers wird aber um so verstimmter sein, je größer die Verschiebung der Quecksilbersäule, d. h. also, je größer der Druck geworden ist. Wir sehen also, daß aus der Größe des Ampèremeterausschlages die Größe der Verstimmung, und da mit dieser die Größe des Druckes symbat geht, die Größe des Druckes bestimmt werden kann. Da wir nun dieses elektrische Anzeigegerät in einem anderen als dem Experimentierraum aufbauen können, ist die Druckmessung außerhalb des Raumes möglich geworden. Kurz eingegangen werden muß noch auf die Konstruktion des als Kondensator benutzten Tensimeters.

Um die Druckmessungen verfeinern zu können, wurde von dem bei Henry[3]) beschriebenen Prinzip der Anwendung verschiedener Querschnitte und der horizontalen Anordnung des einen Manometerschenkels Gebrauch gemacht. Nur war für unsere Meßanordnung notwendig, das Querschnittsverhältnis der beiden Manometerschenkel so zu wählen, daß das bei Druckzunahme in den Stanniolbelag Z eintretende Quecksilber Q gegen letzteren eine große Oberfläche ausbildete. Wir konnten also nicht von einem größeren Querschnitt auf den einer Kapillare übergehen, da auch starke Änderungen der Quecksilbersäule in dieser Kapillare nur eine geringe Oberflächenvergrößerung, also geringe Änderung der Kapazität des Kondensators mit sich bringen würde.

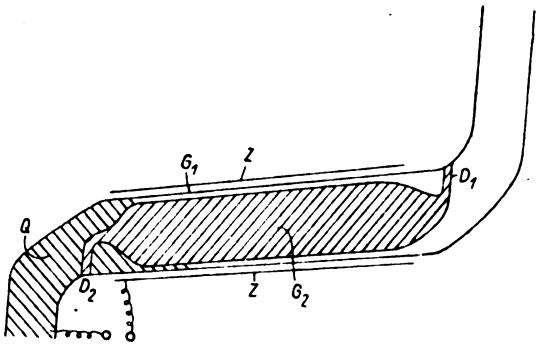


Fig. 2.

Wir haben deshalb folgende Anordnung als zweckmäßig erprobt. Man bringt in das äußere, erweiterte Glasrohr G_1 einen geschlossenen Glaszylinder G_2 von nur wenig kleinerem Durchmesser, wodurch das sich zwischen G_1 und G_2 befindliche Volumen außerordentlich klein wird. Das in dieses Glassystem einsteigende Quecksilber wird sich also auf kleinem Volumen mit sehr großer Oberfläche ausbreiten, und es werden schon einige Tropfen genügen, um in dem wagerechten Röhrensystem viele Quadratzentimeter Oberflächenzuwachs zu erzeugen. Es zeigte sich aber, daß zur Erlangung brauchbarer Messungen der Abstand zwischen dem äußeren Rohr und dem inneren Glaszylinder überall gleich sein, d. h. G_2 ziemlich genau konzentrisch eingeschmolzen werden mußte. Die Kunst unseres Glasbläsers reichte nicht aus, diese Aufgabe zu lösen. Wir haben uns deshalb so geholfen, daß wir auf den Glaszylinder G_2 einen $^1/_2$ mm starken, überall gleichdicken Kupfermantel aufzogen, dann dieses System in die breitere Röhre G_1 hineinbrachten, weiterhin mit Hilfe der beiden Dornen D_1 und D_2 die innere Röhre an der äusseren festschmolzen und nun die äußere Röhre im Gebläse bis auf den Kupfermantel einfallen ließen, bis sie überall anlag. Dann lösten wir den Kupfermantel mit Salpetersäure heraus und hatten nun überall den gewünschten gleichen Abstand zwischen den beiden Röhren. Mit dieser Apparatur haben wir Messungen gemacht. Natürlich ist es notwendig, die Apparatur zu eichen, und wir haben für unsere Anordnung eine solche Eichkurve in Abhängigkeit von einem Rhedenmanometer aufgenommen. Die Meßempfindlichkeit betrug etwa $^1/_{20}$ mm. Sie läßt sich aber noch erheblich steigern, weil sie von

[1]) s. Ostwald-Luther, lo. cit. S. 550, Fig. 414.
[2]) Hüttig, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **114**, 161 (1920) u. **121**, 245 (1922); **122**, 46 (1922); **126**, 168 (1923).
[3]) Henry, loc. cit. s. auch Ostwald-Luther, loc. cit. S. 177, Fig. 95.

Digitized by Google

dem Querschnittverhältnis des horizontal angeordneten, als Kondensator ausgebauten Rohres zu den Vertikalschenkeln des Manometers abhängt und hier nur etwa 1 : 2 betrug. Weiterhin könnte man die Meßgenauigkeit noch dadurch erhöhen, daß man an Stelle der in Fig. 1 gezeichneten Schaltung, die für kleinste Kapazitätsmessungen geeignetste Schwebungsmethode[1]) in Anwendung brächte.

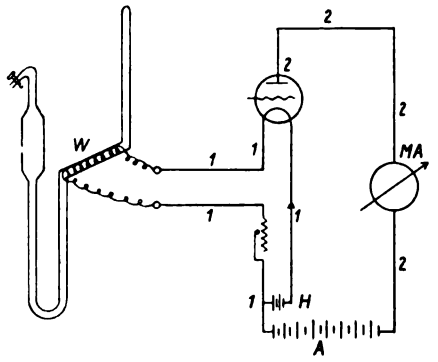


Fig. 3.

Als unangenehm wurde bei dieser Methode empfunden, daß zu jedem Galvanometerausschlag zwei wenig voneinander verschiedene Kondensatorstellungen gehören, da die Resonanzkurve 2 Äste hat[2]). Dadurch wird die Meßtechnik außerordentlich erschwert. Da es uns bei unseren Messungen nur auf eine Genauigkeit von etwa $^1/_5$ mm Quecksilbersäule ankam, haben wir uns einer zweiten, vereinfachten Methode bedient.

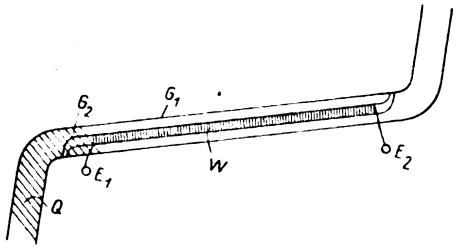


Fig. 4.

Sie gründet sich auf der Tatsache, daß bei einer Elektronenröhre geringe Schwankungen des Heizstromes große Veränderungen des Anodenstromes bedingen. Schaltet man also einen variablen Widerstand W (Fig. 3) in den mit 1 bezeichneten Heizstromkreis, so wird der durch 2 kenntlich gemachte Anodenstromkreis je nach der Zu- oder Abnahme von W viel oder wenig Strom durchlassen, was sich am Milliampèremeter MA durch entsprechende Ausschläge kund tun wird. Wir haben deshalb 2 m eines 0,1 mm starken Konstantandrahtes von etwa 16 Ohm Widerstand, wie das Fig. 4 zeigt, auf einen Glasstab G_2 gleichmäßig aufgewickelt, diesen an Stelle des Glaszylinders in das Rohr G_1 eingeschmolzen und als Widerstand W (Fig. 3) in den Stromkreis der Heizbatterie geschaltet. Wählt man nun die Quecksilberfüllung des Manometers so, daß das Quecksilber bei Hochvakuum gerade mit dem Ende E_1 des Konstantandraht-Widerstandes abschneidet, dann wird der gesamte Widerstand W eingeschaltet sein. Ändert sich nun der Druck, dann rückt das Quecksilber in G_1 vor und übernimmt teilweise die Leitung des Heizstromes, dadurch sinkt der Widerstand in W, der Anodenstrom wächst, und zwar um so mehr, je weiter das Quecksilber vordringt, d. h. je größer der Druck wird. Am Milliampèremeter MA kann man dann nach Eichung der Apparatur aus der verschiedenen Größe der Ausschläge gleich den Druck ablesen.

Zu beachten ist bei dieser Methode nur, daß G_2 konzentrisch in G_1 eingeschmolzen wird, da sonst an den Stellen, wo G_2 sehr nahe an G_1 heranrückt, das Quecksilber bei Fallen des Druckes haften bleibt und Meßfehler bedingt. Bei unserer Anordnung, wo das Querschnittsverhältnis vom linken Manometerschenkel zum Rohr H_1 etwa wie 10 : 1 war, betrug die Meßgenauigkeit $^1/_{10}$ mm.

Da es auch ohne Röhre zu erreichen war, Drucke von $^1/_5$ mm Quecksilbersäule genau zu messen, wurde bei einer dritten Methode ein Milliampèremeter MA direkt mit einer Heizbatterie A, einem Vorschaltwiderstand W_1 und dem Manometerwiderstand W (Fig. 5) kurz geschlossen.

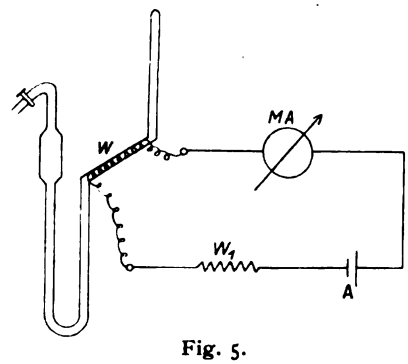


Fig. 5.

Wegen der Einfachheit haben wir zuletzt diese Methode verwandt. Das Meßprinzip ist dasselbe wie bei Methode 2, nur wurde jetzt W wesentlich größer (etwa 140 Ohm) gewählt, indem man 15 m eines 0,1 mm starken Konstantandrahtes auf den Glasstab G_2 wickelte und letzteren, wie oben beschrieben, einschmolz (Fig. 4).

Das Milliampèremeter MA zeigt jetzt die direkte Stromänderung an, wenn das Quecksilber bei steigenden Drucken den Widerstand von W verkleinert. Diese Änderung geht linear nach dem Ohmschen Gesetz (bei gleichmäßiger Wickelung des Konstantandrahtes). Da Konstantandraht verwendet wurde, spielen Temperaturschwankungen kaum eine Rolle. Das Querschnittsverhältnis der Manometerschenkel war wieder etwa 10:1 —. 1 mm Druck entsprach bei unserer Apparatur 2 Teilstrichen = 2 Milli-

[1]) Ostwald-Luther, loc. cit. S. 552, Fig. 417.
[2]) Ostwald-Luther, loc. cit. S. 553, Fig. 419.

Digitized by Google

ampère, so daß wir eine Meßgenauigkeit von 0,2 mm hatten, die für unsere Versuche völlig genügte.

Die Größe des Vorschaltwiderstandes W_1, der nur den Zweck hat, bei größeren Drucken (starkem Steigen des Quecksilbers) eine Beschädigung des Milliampèremeters zu verhindern, muß so gewählt sein, daß auch bei völliger Ausschaltung von W nicht mehr Strom im Gesamtstromkreis fließt, als das Milliampèremeter maximal anzuzeigen vermag. (Bei uns 50 mA.) Die notwendige Ohmzahl des Vorschaltwiderstandes ist leicht folgendermaßen zu berechnen:

$$W_1 = \frac{V}{j}$$

Bei einem Akkumulator als Stromquelle ist $V = 2{,}2$ und die maximal zulässige Stromstärke ist bei einem Milliampèremeter von 50 mA = 50 mA.

$$\text{Also } W_1 = \frac{2{,}2}{0{,}05} = 44 \text{ Ohm.}$$

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 17. Januar 1929.

(Eingegangen 21. Januar 1929.)

DIE AUFNAHMEFÄHIGKEIT DER PLATINMETALLE FÜR WASSERSTOFF.

(BEZIEHUNGEN ZUR KATALYSE DER AMEISENSÄURE.)

(Mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.)

Von *Erich Müller* und *Kurt Schwabe*.

Bei Untersuchungen über die Katalyse der Ameisensäure[1]) in wäßriger Lösung zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung in Wasserstoff und Kohlensäure durch ein Platinmetall um ein Vielfaches gesteigert werden kann, wenn man das Metall nicht als solches, sondern in Gestalt einer chemischen Verbindung zusetzt, die dabei durch die Ameisensäure zunächst zu Metall reduziert wird. Auf diesem Wege konnten sämtliche 6 Platinmetalle zur katalytischen Wirkung gebracht werden, auch solche, die selbst in Gestalt von Mohr inaktiv waren.

Es ist zweifellos, daß diese Erscheinung darauf beruht, daß bei der Reduktion aus seiner Verbindung das Metall in hochdisperser Form entsteht und dadurch für diese heterogene Katalyse eine ungemein größere Oberfläche darbietet, als wenn man das auf besonderem Wege hergestellte Metallpulver verwendet, das bei seiner Herstellung eine mehr oder weniger große Aggregation erfahren hat. Eine solche verhältnismäßig schnell verlaufende Aggregation konnte auch im Verlaufe der Katalyse bei Verwendung der Verbindungen beobachtet werden; sie zeigte sich darin, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von einem Höchstwert nach eingetretener Reduktion zu Metall schnell abnahm.

Der Mechanismus dieser Katalyse wurde so gedeutet, daß das Platinmetall den Wasserstoff der Ameisensäure aufnimmt — adsorbiert — und dadurch den Rest, die Kohlensäure, freimacht. Die Richtigkeit dieser Auffassung setzt voraus, daß, da alle Platinmetalle zur Katalyse der Ameisensäure befähigt sind, sie auch sämtlich fähig sein müssen, Wasserstoff zu adsorbieren. Daß dieses in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße der Fall ist, geht nun zwar aus den Angaben der Literatur hervor. Indessen geht doch die Geschwindigkeit, mit der diese Metalle die Zersetzung der Ameisensäure bewirken, keinesfalls, wie man zu erwarten hätte, mit ihrer bisher bekanntgewordenen Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff parallel. Das aufnahmefähigste Palladium zeigt, wenigstens als Verbindung angewandt, eine weit geringere katalytische Wirkung als z. B. das Iridium und das Osmium, und das stark katalytisch aktive Ruthenium ist unseres Wissens auf seine Wasserstoffaufnahmefähigkeit hin noch nicht untersucht.

Um die oben erwähnte Auffassung über das Wesen der Ameisensäure-Katalyse zu prüfen, schien es uns notwendig, die Aufnahmefähigkeit der Platinmetalle für Wasserstoff unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen, wie sie bei der Katalyse unter Zusatz ihrer Verbindungen vorliegen, nämlich im Entstehungszustand aus ihren Oxyden.

1. Methodik und Ergebnisse bisheriger Messungen.

Über die **Methodik** der bis jetzt vorliegenden Messungen ist folgendes zu sagen: Man geht ganz allgemein von Metall aus, das entweder in kompakter Form (Draht oder Blech) oder in fein verteiltem Zustand (Schwamm, Mohr, Kolloid oder auf einer Trägersubstanz niedergeschlagen) Verwendung findet. Diese evtl. durch Erhitzen im Vakuum von schon sorbierten Gasen befreiten Metalle bringt man nun in ein Gefäß, dessen Volumen man kennt, evakuiert dieses und läßt dann gemessene Volumina Wasserstoff einströmen. Das Volumen des aufgenommenen Wasserstoffs ergibt sich dann als Differenz zwischen dem eingegebenen Wasserstoff und dem Gefäßvolumen (letzteres abzüglich des Metallvolumens). Nach dieser Methode arbeiteten, natürlich mit in den Einzelheiten verschiedenen Apparaturen, Hoitsema[1]), Mond, Ramsay, Shields[2]), Sieverts[3]), Taylor und

[1]) Ztschr. f. Elektrochem. **29**, 395 (1923); **30**, 493 (1924); **33**, 561 (1927); **34**, 257 (1928).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **17**, 1.
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **19**, 25.
[3]) Ztschr. physikal. Chem. **60**, 129.

Digitized by Google

Burns[1]) u. a. Das Gefäßvolumen wurde entweder durch Auswägen mit Wasser bestimmt oder durch Einsaugen von Wasserstoff in das evakuierte Gefäß (Sabalitschka[2])). Dann muß das Volumen des Metalls außerdem bestimmt und von dem Gefäßvolumen abgezogen werden. Sieverts (l. c.) vermeidet dies dadurch, daß er das mit dem Metall beschickte Gefäß evakuiert und zunächst ein Gas einströmen läßt, das nicht merklich sorbiert wird (Stickstoff). Dann wird wieder evakuiert und Wasserstoff unter genau gleichen Bedingungen eingegeben. Der Mehrverbrauch an diesem gegenüber dem Stickstoff stellt das aufgenommene Wasserstoffvolumen dar. Eine zweite Methode besteht darin, daß man das Metall sich mit Wasserstoff sättigen läßt, nun den aufgenommenen Wasserstoff durch Erhitzen im Vakuum austreibt und ihn an der Pumpe auffängt und mißt. Nach dieser Methode arbeiteten Graham[3]), Roozeboom[4]) Holt, Edgar und Firth[5]) u. a. Mond, Ramsay, Shields (l. c.) und Sieverts (l. c.) bestimmten manchmal den Wasserstoff nach beiden Methoden und fanden Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen, sofern beim Austreiben genügend hoch erhitzt worden (400°). Eine dritte Methode, bei der aber auch der Wasserstoff durch Austreiben bestimmt wird, wenden Gutbier[6]) und Paal[7]) an. Eine bestimmte Menge Metall wird in ein mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehenes Gefäß gebracht. Dann wird die Luft durch CO_2 und diese wieder durch Wasserstoff verdrängt. Nachdem sich das Metall mit diesem gesättigt hat, wird er wieder durch CO_2 verdrängt. Nun wird das Metall im CO_2-Strom erhitzt und das Gas über 50%iger Kalilauge aufgefangen, so daß also nur der ausgetriebene Wasserstoff gemessen wird.

Die **Messungsergebnisse** der einzelnen Autoren weichen zum Teil sehr stark voneinander ab. Sie sind meist in Vol.H_2/Vol. Metall angegeben. Wenn sie anders ausgedrückt sind (z. B. mg H_2/100 g Metall Sieverts), sind sie in der folgenden Zusammenstellung in Vol. H_2/Vol. Metall umgerechnet worden. Es sind in der Hauptsache nur Messungen an feinverteiltem Metall und bei Zimmertemperatur angeführt, weil bei den eigenen Versuchen diese Bedingungen vorlagen.

a) Ruthenium.

Ruthenium scheint, wie erwähnt, auf seine Wasserstoffsorption[8]) hin, noch nicht untersucht worden zu sein.

b) Rhodium.

Wilm[1]) gibt an, daß Rhodium in feinverteiltem Zustand „fast stärker Wasserstoff aufnimmt als Palladium". Diese nur qualitative Angabe wird von Quennessen[2]) bestritten. [Er erkennt dem Rhodium nur starke Aktivität für die Knallgaskatalyse zu und dadurch soll Wilm eine hohe Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff vorgetäuscht worden sein.] Nach Sieverts und Jurisch[3]) nimmt geglühtes Rh-Pulver zwischen 420° und 1020° keine merklichen Mengen Wasserstoff auf. Gutbier[4]) findet, daß Rhodium als „graustichig schwarzes Mohr" bei 20° das 114fache Vol.H_2 aufnimmt (bei 0° das 206fache Vol). Shukow[5]) findet bei 25° das 448fache Volumen.

c) Palladium.

Palladium ist am meisten auf seine Wasserstoffaufnahmefähigkeit von allen möglichen Gesichtspunkten aus untersucht worden. Zunächst seien einige Messungen an kompaktem Pd für Zimmertemperatur mitgeteilt.

Graham[6]) findet für Pd-Blech das 330fache Vol., bei kathodischer Wasserstoffbeladung eines Pd-Drahts das 867- bis 982fache Vol. Nach Lisenko[7]) kann man auf diese Weise Pd mit dem 854 bis 856 Vol. H_2 beladen. Nach Berliner[8]) nimmt Pd-Blech, aber nur wenn seine Oberfläche ganz rein ist, was man erreicht, indem man es in verd. H_2SO_4 zur Anode macht, das 800- bis 860fache Vol. H_2 auf. Holt, Edgar und Firth[9]) können ein neues Pd-Blech, das zunächst fast gar keinen Wasserstoff aufnimmt, durch Erhitzen an der Luft mit nachfolgender Reduktion oder durch Erhitzen im Vakuum oder in Wasserstoffatmosphäre so weit „aktivieren", daß es das 712- bis 869fache Vol. H_2 aufnimmt. Sieverts[10]) findet für Pd-Draht das 650fache Volumen.

Palladiumschwamm nimmt nach Graham (l. c.) das 655fache Vol. H_2 auf, nach Trommsdorf[11]) das 782fache, nach Mond, Ramsay und Shields[12]) das 852fache, nach Gutbier[13]) das 661fache. Pd-Mohr nimmt nach Hoitsema[14]) das 725fache Vol. H_2 auf. Und zwar war dieses Mohr mit Formiat erhalten worden. Mond, Ramsay und

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1273.
[2]) Ber. Dtsch. pharm. Ges. **265**, 416.
[3]) Journ. Chem. Soc. **20**, 235.
[4]) Ztschr. physikal. Chem. **17**, 1.
[5]) Ztschr. physikal. Chem. **82**, 513.
[6]) Ber. **46**, 1453.
[7]) Ber. **38**, 1394.
[8]) Der Ausdruck „Sorption" wird immer dann gebraucht werden, wenn dahingestellt bleiben soll, ob homogene Lösung oder Oberflächenverdichtung vorliegt.

[1]) Ber. **14**, 629 (1881).
[2]) Compt. rend. **139**, 795 (1904).
[3]) Ber. **45**, 221.
[4]) Ber. **52**, 2275.
[5]) Ann. Inst. Anal. phys.-chim. Leningrad **3**, 600–40, C. 1927, II. 2658.
[6]) Journ. Chem. Soc. **20**, 235. Lieb. Ann. Suppl. **6**, 284.
[7]) Ber. **5**, 29.
[8]) J. B. 1888, 44.
[9]) Ztschr. physikal. Chem. **82**, 513.
[10]) Ztschr. physikal. Chem. **88**, 121. Interpoliert aus den Werten für 0° und 80°.
[11]) Ztschr. physikal. Chem. **17**, 1, in der Arbeit von Hoitsema angeführt.
[12]) Ztschr. physikal. Chem. **26**, 109.
[13]) Ber. **46**, 1453.
[14]) Ztschr. physikal. Chem. **17**, 1.

Digitized by Google

Shields (l. c.) finden für ein Mohr ähnlicher Herstellung das 873 fache Vol. Nach Paal und Amberger[1]) nimmt Pd-Mohr das 392- bis 674 fache Wasserstoffvolumen in trocknem Zustand, nach Paal und Gerum[2]) das 1204 fache Volumen unter Wasser auf. Für ebenfalls mit Formiat hergestelltes Pd-Mohr findet Sieverts (l. c.) das 771 fache Volumen. Die neuesten Untersuchungen über Pd-Mohr stammen von Firth. Er findet bei Versuchen, die mehr auf die Temperaturabhängigkeit der Sorption gerichtet waren[3]), Werte zwischen dem 778- und 817 fachen Volumen für die Aufnahme bei gewöhnlicher Temperatur. In späteren Untersuchungen[4]) zeigt er, daß die Aufnahmefähigkeit von der Herstellung abhängig ist, außerdem aber davon, ob man das auf 100° erhitzte Metall in Wasserstoffatmosphäre oder im Vakuum abkühlen läßt und im zweiten Falle erst nachträglich den Wasserstoff zugibt.

Aus $PdCl_2$ durch Reduktion im H_2-Strom (bei 100°) hergestelltes Mohr zeigte im ersten Falle (Abkühlung in H_2-Atmosphäre) eine Aufnahme von 796 Vol., im zweiten Falle (Abkühlung im Vakuum) von 702 Vol. H_2.

Mit Hydrazin hergestelltes Pd-Mohr nahm im ersten Falle 801, im zweiten Falle 736 Vol. H_2 auf. Mit Formiat hergestelltes Mohr im ersten Falle 879 Vol., im zweiten Falle 847. Aus dem Oxyd im Wasserstoffstrom hergestelltes Mohr nahm einmal 852, im zweiten Falle 804 Vol. H_2 auf.

Wenn man von einigen extremen Werten absieht, so nimmt Palladium nach diesen Untersuchungen vom ~ 650 fachen bis zum ~ 900 fachen Volumen H_2 auf. Dabei ist es gleichgültig, ob es als Blech oder als Mohr vorliegt, denn Holt, Edgar und Firth (l. c.) finden bei Pd-Blech Werte, die etwa in denselben Grenzen schwanken, wie diejenigen, die Firth (l. c.) mit Pd-Mohr erhält. Demnach scheint auch bei gewöhnlicher Temperatur, wo nach Firth[5]) und Sieverts (l. c.) Adsorption und Absorption gleichzeitig vorliegen, erstere keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtaufnahme auszuüben. Sie scheint sich erst dann richtig geltend zu machen, wenn die Oberfläche außerordentlich vergrößert wird. Paal und Gerum[6]) finden nämlich, daß Palladium in kolloider Lösung sein 926- bis 2952 faches Volumen an Wasserstoff aufnimmt. Sie verfahren so, daß sie das Hydrosol in eine zum Teil mit Wasserstoff gefüllte Quecksilberbürette einsaugen, durchschütteln und den Volumenrückgang bestimmen. Diese an sich einfache Methode wird dadurch ungenau, daß der Sauerstoffgehalt des Palladiums, der sich wohl kaum mit aller Sicherheit bestimmen läßt, und der der Lösung zu berücksichtigen sind. Sie führen die großen Schwankungen auf eine von Präparat zu Präparat wechselnde Oberfläche des Pd zurück. Noch höhere Werte erzielt Sabalitschka[1]) mit auf Trägern niedergeschlagenem Palladium. Nach einem von Paal angegebenen, etwas modifizierten Verfahren schlägt er zunächst das Hydroxyd auf dem Träger nieder und reduziert dann im Wasserstoffstrom derart, daß 1 g Trägersubstanz mit 0,025 g Pd beladen wird. Er trocknet dann bei 120°, erhitzt im Vakuum ($^1/_{500}$ mm) auf 300°, läßt abkühlen und gibt dann Wasserstoff ein. Er findet so, daß auf

	Blutkohle	Buchenkohle	Schwammkohle	Knochenkohle	$BaSO_4$	Kieselgur	niedergeschlagenes Pd
das	2924	867	4581	2167	3895	910	fache

Volumen Wasserstoff aufnimmt. Trotz dieser enorm gesteigerten Aufnahmefähigkeit kommt er zu dem Schluß, daß sie nicht wesentlich von dem Verteilungszustand des Pd abhängen könne. Denn einmal gehe das Adsorptionsvermögen von auf gut verteilender Buchenkohle niedergeschlagenem Pd überhaupt nicht über das von Pd-Folie hinaus, dann gehe auch die Aufnahmefähigkeit von z. B. auf $BaSO_4$ niedergeschlagenem Pd durch wiederholtes Erhitzen im Vakuum (zur Austreibung des aufgenommenen Wasserstoffs) auf die von Pd-Folie zurück (vgl. folgende Tabelle), was nicht allein auf die zweifellos stattfindende Verkleinerung der Oberfläche zurückgeführt werden könne.

Messung	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Vol. H_2/ Vol. Pd	2310	2871	3748	3895	2929	3486	3367	2476	1505	871	895

Er nimmt in Übereinstimmung mit fast allen Autoren an, daß das Pd in einer amorphen und einer kristallinen Form auftreten und daß die erstere große Mengen, letztere wenig oder gar keinen Wasserstoff aufnehmen kann, und nun soll bei dem auf Trägern niedergeschlagenen Pd ein großer Teil in der amorphen Form vorliegen. Es ist aber dann nicht zu verstehen, warum das auf Buchenkohle niedergeschlagene Pd nur so wenig von der amorphen Form enthält.

Bis auf die Messungen von Paal und Gerum und Sabalitschka an Pd mit sehr großer Oberfläche besteht also zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Forscher ziemlich gute Übereinstimmung.

d) Osmium.

Hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit von Osmium für H_2 konnten wir nur eine Bemerkung von

[1]) Physik **38**, 1394.
[2]) Ber. **41**, 818.
[3]) Journ. Chem. Soc. **117**, 171.
[4]) Journ. Chem. Soc. **119**, 1120.
[5]) Journ. Chem. Soc. **117**, 171. Über 150° nimmt er reine Absorption an (Sieverts über 138°), unter 0° reine Adsorption.
[6]) Ber. **41**, 805.
[9]) Ber. Dtsch. pharm. Ges. **265**, 416.

Digitized by Google

Graham[1]) finden, wonach Osmium-Iridiumkörner keinen Wasserstoff aufnehmen.

e) Iridium.

Iridium nimmt als Mohr nach Gutbier, Ottenstein und Weise[2]) bei 20°, wo das Maximum der Aufnahme liegt, das 140fache Vol. an H_2 auf, nach Shukow (l. c.) das 807fache bei 25°. Rother[3]) gibt an, daß Iridiumblech durch sehr langes Zerstäuben im Vakuum als Kathode die Fähigkeit erlangt, bei Zimmertemperatur ~ 800 Vol. H_2 aufzunehmen.

f) Platin.

Bei den zahlreichen Messungen am Platin prägt sich ein deutlicher Unterschied zwischen solchen an kompaktem Metall und solchen an fein verteiltem aus. Nach Graham[4]) vermag kompaktes Platin (als Rohr) 2,19 Vol. H_2 aufzunehmen, als Kathode nach Thiel und Hammerschmidt[5]) das 35fache Vol. Nach Sieverts[6]) vermag kompaktes Platin bei gewöhnlicher Temperatur keine meßbaren Mengen Wasserstoff aufzunehmen. Nach Berliner[7]) kann Pt-Folie das 204- bis 271fache Vol. okkludieren. Seine Messungen werden von Mond, Ramsay und Shields[8]) wegen der sehr geringen, von ihm benutzten Metallmengen kritisiert. Sie finden für Pt-Mohr das 110- bis 119fache Volumen, Neumann und Streintz[9]) das 49,3fache, Berthelot[10]) das 82- bis 123fache Vol. Da letzterer aber den Sauerstoffgehalt des Mohrs nicht in Rechnung gesetzt hat, sind seine Werte nicht einwandfrei. Nach Taylor und Burns[11]) nimmt Pt-Mohr das 6,85fache Vol., nach Gutbier und Maisch[12]) das 160fache, nach Benton[13]) das 37fache Vol. (bei 25°) auf.

Man sieht, daß die einzelnen Autoren für Pt-Mohr sehr verschiedene Werte finden, dabei sind die Mohrpräparate fast alle mit Formiat aus Platinlösung erhalten worden, und zwar die von Mond, Ramsay, Shields, Taylor und Burns und Benton nach der gleichen von Mond (l. c.) angegebenen Vorschrift.

Nach Benton (l. c.) sind die Abweichungen der älteren Messungsergebnisse an Platinmohr von seinem, wie ihm scheint, sehr zuverlässigen (neuesten) Wert in einer fehlerhaften Methodik dieser älteren Messungen begründet; Taylor und Burns hätten z. B. nur deshalb so niedrige Werte erhalten, weil sie das schon mit Wasserstoff behandelte Mohr durch bloßes Erhitzen auf 110° im Vakuum nicht völlig gasfrei hätten machen können. Es muß dahingestellt bleiben, ob für die Differenzen zwischen den Messungen der einzelnen Autoren die Versuchsmethodik oder nicht vielmehr die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der Pt-Präparate, die sicher von Präparat zu Präparat wechselt, verantwortlich zu machen ist.

Auch Platin ist in hochdispersem Zustand untersucht worden, nämlich als Platinasbest von Pollard[1]), wobei es das ~ 200fache Vol. an H_2 aufnimmt, und in kolloider Lösung von Paal. Dabei entsprach der Gesamtverbrauch an H_2 dem 747fachen Vol. des Platins. Davon entfiel aber ein großer Teil auf die Wasserbildung mit dem im Platinsol vorhandenen Sauerstoff. Da dieser sich nicht genau bestimmen ließ, läßt sich auch nicht mit Sicherheit sagen, wieviel Wasserstoff wirklich sorbiert war, wahrscheinlich aber das 160- bis 180fache Vol. Demnach kann beim Platin die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff durch starke Vergrößerung der Oberfläche nicht in dem Maße gesteigert werden wie beim Palladium.

2. Methodik der eigenen Messungen.

Wie bei Paals Platinhydrosol, so bringt bei allen feinverteilten Platinmetallen ihr Sauerstoffgehalt gewisse Komplikationen mit sich bei der Bestimmung der Wasserstoffsorption. Denn wenn man sie nicht durch Austreiben bestimmt, muß man immer von der Gesamtwasserstoffaufnahme den zur Umsetzung mit dem Sauerstoff nötigen Wasserstoff abziehen, wodurch natürlich Fehlerquellen entstehen. Bestimmt man ihn aber durch Austreiben, so muß man sehr hoch erhitzen (300°), um völlig sicher zu sein, daß aller H_2 entwichen ist, und vernichtet so die große Oberfläche.

Bestimmt man nun die Wasserstoffaufnahme von reinem Metalloxyd und betrachtet als sorbiertes Volumen die Differenz zwischen insgesamt aufgenommenen Volumen und zur Reduktion des Oxyds nötigen, so ist man zweifellos denselben Fehlerquellen, vielleicht sogar in erhöhtem Maße ausgesetzt. Außerdem ist die Reinheit der Oxyde eine, wie später zu zeigen sein wird, sehr schwer zu erfüllende Voraussetzung. Wenn trotzdem dieses Verfahren angewendet wurde, so geschah es einmal deshalb, weil den eben erwähnten Nachteilen gewisse Vorteile gegenüberstehen. Immer Reinheit der Oxyde vorausgesetzt, hat man einen genau definierten Sauerstoffgehalt. Geht man dagegen von Metallmohr aus, so muß man immer befürchten, vor allem bei dem sehr leicht oxydabelen Osmium, daß während der Versuchsvorbereitungen an der Luft ein unkontrollierbarer Anstieg des Sauerstoff-

[1]) Lieb. Ann. Suppl. **5**, 64.
[2]) Ber. **52**, 1366.
[3]) Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Klasse **64**, 5 bis 12, C. 1912, I. 1694.
[4]) Lieb. Ann. Suppl. **6**, 284.
[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **132**, 15.
[6]) Ber. **45**, 221.
[7]) Ann. d. Phys. **45**, 221. J. B. 1888, 44.
[8]) Ztschr. physikal. Chem. **19**, 25.
[9]) M. **12**, 652.
[10]) Bull. Soc. Chim. **39**, 109.
[11]) Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1273.
[12]) Ber. **52**, 1367.
[13]) Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 1850.

[1]) Journ. physikal. Chem. **27**, 350, C. 1923, III. 707.
[2]) Ber. **60**, 1648.

Digitized by Google

gehalts eintritt. Man hat ferner die Gewähr einer vollkommen sauberen Metalloberfläche, eine Gewähr, die bei Verwendung von Metallmohr nur äußerst schwer zu erlangen sein dürfte und doch für Adsorptionsmessungen oberstes Gebot ist. Man braucht auch nicht schon sorbierte Gase durch Erhitzen im Vakuum zu entfernen. Vor allem aber bewog folgende Überlegung zur Anwendung dieser Methode. Wenn, wie aus den früheren Messungen hervorgeht, die Sorption von Wasserstoff an den Platinmetallen mit Vergrößerung der Oberfläche wächst, so wird eine größere Sorption zu erwarten sein, wenn sie in dem Moment stattfinden kann, wo das Metall aus dem Oxyd entsteht.

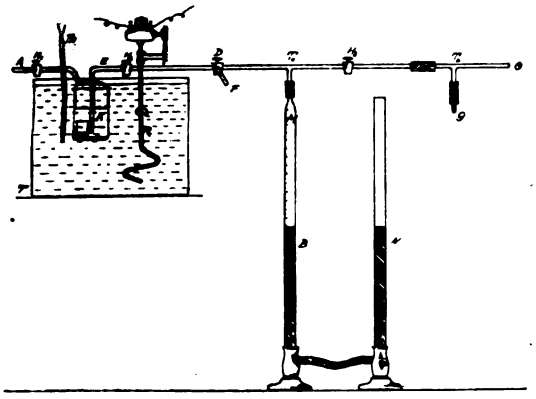


Fig. 1.

Zur Ausführung dieser Methode wurde folgende Apparatur verwendet, die der von Mond, Ramsay und Schields (l. c.) verwendeten ähnlich ist. Als Reaktionsgefäß (Fig. 1) diente ein Kölbchen K von 90 cm³ Gesamtinhalt. Die gut eingeschliffene Haube trug ein Gaseinleitungsrohr E und ein Gasableitungsrohr A. Diese Rohre waren je mit einem Hahn H_2 und H_1 versehen. Bei A war eine Wasserstrahlpumpe unter Zwischenschaltung eines Manometers angeschlossen. Das Einleitungsrohr E stand bei O mit einem System von Waschflaschen in Verbindung, durch das der Stickstoff oder der Wasserstoff geschickt wurde. Es besaß drei Abzweigungen bei D, T_1 und T_2. Bei T_1 war die Gasmeßbürette B angeschmolzen. Die Abzweigung bei T_2 war mit einem Schlauchstück versehen und konnte durch den Glasstopfen G abgeschlossen werden. Zwischen T_1 und T_2 befand sich der einfache Glashahn H_3. D ist ein Dreiweghahn.

Die Meßbürette B, die 50 cm³ faßte, war mit dem Niveaurohr N durch Druckschlauch verbunden und mit Quecksilber beschickt. Sie war in Zehntel cm³ geteilt, die Hundertel konnten geschätzt werden. Sie trug am unteren Ende eine Kugel, damit bei Erwärmung von K genügend Raum vorhanden war.

Das Reaktionsgefäß K stand in einem großen Thermostaten T bis über die Haube im Wasser, das durch einen Rührer R dauernd durchmischt wurde. Das Thermometer Th gestattete, die Temperatur auf Zehntel Grade abzulesen. Ein zweites Thermometer hing dicht neben der Bürette B. Sobald seine Angaben um mehr als 0,4° C von denen des Thermostaten-Thermometers abwich, wurde eine entsprechende Korrektur angebracht.

Wo Glasrohverbindungen nicht verschmolzen waren, wurden sie durch mit Paraffin getränktem Gummischlauch hergestellt derart, daß Glas auf Glas stieß. Die Hähne wurden mit Vaseline gefettet, die Haube mit Phosphorsäure gedichtet. Zwischen D und H_2 befand sich etwas Zinnpulver, um Quecksilberdämpfe zurückzuhalten.

Auf dem Boden des Reaktionsgefäßes K wurde etwas frisches Phosphorpentoxyd geschichtet und mit einem Blatt Filtrierpapier bedeckt, um sein Verstäuben beim Einleiten von Gas zu verhindern. Das bei der Reduktion der Oxyde durch Wasserstoff entstandene Wasser wurde dadurch schnell und vollständig beseitigt, so daß sein Dampfdruck nicht berücksichtigt zu werden brauchte. Außerdem wurde dadurch in manchen Fällen die Reduktion des Oxydes bei niedriger Temperatur begünstigt.

Wasserstoff und Stickstoff wurden Bomben entnommen und durch Waschflaschen geleitet, die mit Lösungen von Permanganat, Pyrogallol und konzentrierte Schwefelsäure gefüllt waren. Das Pyrogallol befand sich in intensiv wirkenden Glockenwaschflaschen.

Die Verwendung von Gasen, die restlos von Sauerstoff befreit waren, war für das Verfahren, das wir verwendeten, erste Voraussetzung. Es wurde deshalb auf das peinlichste geprüft, ob die Waschflaschen ihren Zweck erfüllten. Hierauf soll als selbstverständlich nicht näher eingegangen werden. Bei mehreren Versuchen leiteten wir die Gase noch über glühendes Kupfer, den Wasserstoff über trockenen Palladiumasbest, ohne an den Resultaten etwas verändert zu sehen.

Die Messungen der Wasserstoffaufnahme wurden nun in folgender Weise vorgenommen. In einem Wägegläschen wurde eine bestimmte Menge Metalloxyd (0,3 g) eingewogen, mit dem Gläschen in den Reaktionskolben gebracht, so daß beim Aufsetzen der Haube das Einleitungsrohr neben dem Gläschen einmündete.

1. H_2 geschlossen, H_1 geöffnet und mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Während dessen wurde von O aus Stickstoff eingeleitet. G geschlossen, H_3 geöffnet, F in Verbindung mit der Luft. Das Quecksilber in B bis T_1 gefüllt.

2. D von der Verbindung mit der Außenluft abgeschlossen, Bürette M durch Senken des Quecksilberniveaus mit Stickstoff gefüllt, H_3 geschlossen, G geöffnet, so daß das Gas hier entweichen konnte, das eingenommene Volumen Stickstoff durch Gleichstellung der Quecksilbermenisken gemessen: a_1 cm³.

Digitized by Google

3. H_1 geschlossen, H_2 langsam geöffnet und durch Heben von N Stickstoff in den evakuierten Kolben K gebracht. War der Bürettenmeniskus in die Nähe der Nullmarke gelangt, so wurde H_2 wieder geschlossen und abgelesen: b_1 cm³.

Da das Volumen des Kolbens K größer war als das der Bürette, so wurden die unter 2 und 3 beschriebenen Manipulationen so oft wiederholt, bis bei geöffnetem H_2 der Meniskus der Bürette unterhalb der Nullmarke stand, wenn gleichzeitig der Meniskus des Niveaurohrs mit ersterem gleichstand, also im Kolben K Atmosphärendruck hergestellt war. Die Summe der so gefundenen Werte $a_1, a_2 \ldots a_x$ minus der Summe der Werte $b, b_1 \ldots b_x$

$$\Sigma a - \Sigma b = n$$

war dann das insgesamt aufgenommene Volumen Stickstoff. Mindestens zweimal wurde dieses wiederholt, bis die gefundenen Werte $n_1, n_2 \ldots n_x$ innerhalb der Ablesefehler (0,02 cm³) übereinstimmten.

War dieses der Fall, so wurde der Kolben K wieder evakuiert und in derselben Weise das Volumen Wasserstoff ermittelt, das er aufnehmen konnte. In den meisten Fällen trat die Reduktion des Oxydes schon bei der Versuchstemperatur ein; beinahe in jedem Falle wurde aber zur Vollendung derselben noch 2 bis 3 Stunden auf 70 bis 80° C erwärmt, dann auf die Anfangstemperatur abgekühlt und bei dieser nach im Ganzen etwa 8stündigen Reaktionszeit die endgültige Ablesung gemacht:

$$\Sigma a_1 - \Sigma b_1 = m .$$

$(m - n)$ war dann das zur Reduktion und Sorption verbrauchte Volumen Wasserstoff. Temperatur und Barometerstand wurden jeweils berücksichtigt und auf 0° und 760 mm Hg reduziert:

$$(m - n)_{red.} = d .$$

Um das sorbierte Volumen s zu finden, haben wir davon das zur Reduktion benötigte abzuziehen: τ. Dieses wurde wie folgt gefunden.

Die Formel des Oxydes sei MO_x — es braucht nicht wasserfrei zu sein, nur die Kenntnis der Oxydationsstufe ist nötig — und es seien μ g Metall entstanden vom Atomgewicht M, so gilt

$$\tau = \frac{22430 \cdot x \cdot \mu}{M} \text{ cm}^3$$

und $s = d - \tau$ cm³ = sorbiertes Volumen.

Das pro Volumeneinheit des Metalls sorbierte Volumen s_v Wasserstoff ist dann, wenn δ die Dichte des Metalls ist:

$$s_v = s\,\delta ,$$

das pro Grammatomgewicht M des Metalls s_a

$$s_a = s\,M \text{ cm}^3$$

und schließlich die Anzahl Mole Wasserstoff pro Grammatom Metall s_M

$$s_M = \frac{s_M}{22430} .$$

Durch Blindversuche, bei denen in dem Reaktionskolben kein reduzierbares Oxyd sich befand, war in jedem Falle festgestellt worden, daß die Apparatur genau dieselbe Menge Wasserstoff wie Stickstoff aufnimmt.

μ, die Anzahl Gramm des bei der Reduktion entstandenen Metalls wurde durch Wägung nach Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen im Exsiccator nach Beendigung des Versuches bestimmt, nachdem der Wasserstoff mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt worden war.

Eine Fehlerrechnung ergibt für das so ausgeführte Verfahren folgendes:

Prozentischer Fehler für s, das sorbierte Volumen = 3,6, d. h. bei einer Sorption von 10 cm³ ist die Messung um 0,36 cm³ unsicher. Die Sorption von 1 g Metall ist (bei 0,25 g) unsicher um 1,44 cm³ und das pro Volumeneinheit Metall sorbierte Volumen wird mit einem Fehler von 17,7 bzw. 29,9 cm³ bestimmt.

Dadurch, daß man mit ziemlich großen Faktoren zu multiplizieren hat, kommen beträchtliche Fehler im Endresultat zustande. Die erhaltenen Werte können mithin nicht als sehr exakt angesprochen werden, aber das Hauptziel der Messungen war ja auch nur das, festzustellen, ob die Metalle bei der Bildung aus den Oxyden wesentlich mehr Wasserstoff aufnehmen, als wenn sie als solche mit Wasserstoff zusammengebracht werden. Dafür war die Genauigkeit der Methode völlig ausreichend.

3. Herstellung der Oxyde.

Allerdings eine Voraussetzung mußte noch erfüllt sein: die Oxyde mußten ganz rein sein. Sie mußten jedenfalls frei von anderen Metalloxyden, von Alkali usw. sein, so daß bei der Reduktion nur das reine Metall zurückblieb, und es durfte nur eine (bekannte) Oxydationsstufe vorliegen. Da, wie früher dargelegt, der zur Reduktion nötige Wasserstoff aus dem Gewicht des Metalls berechnet wurde, so war es nicht nötig den Wassergehalt des Oxyds genau zu kennen. Wenn es allerdings möglich gewesen wäre, die Oxyde auf einen genau bekannten (vielleicht einer Formel entsprechenden) Wassergehalt zu bringen, so hätte man das bei der Reduktion insgesamt entstandene Wasser bestimmen und daraus nach Abzug des Oxydwassers den zur Reduktion nötigen Wasserstoff berechnen können. Da sich aber, wie noch darzulegen sein wird, die meisten Platinoxyde nicht auf einen konstanten Wassergehalt bringen und sich z. T. auch nicht ohne Zersetzung entwässern lassen, da ferner die Bestimmung der kleinen in Frage kommenden Wassermengen mit dem dazu unbedingt nötigen P_2O_5 sehr ungenau geworden wäre, wurde a priori darauf verzichtet. Es wurden natürlich immer die stabilsten Oxyde hergestellt.

Digitized by Google

a) Rutheniumdioxyd RuO_2.

α) Herstellung.

Sie gelang verhältnismäßig leicht in Anlehnung an die Angaben von L. Wöhler, Ph. Balz und L. Metz[1]):

$\sim$ 2 g Rutheniumchlorid, wie alle benutzten Platinsalze als reines Präparat von der Firma Heräus in Hanau bezogen, wurden in $\sim$ 100 cm^3 Wasser gelöst, die Lösung erwärmt und mit verdünnter Natronlauge bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion versetzt. Es fiel in großen Flocken $Ru(OH)_3$ aus, die überstehende Lösung war aber noch gelb gefärbt, also noch nicht alles Ruthenium gefällt. Das trat aber nach einigem Stehen in der Wärme ein. Dann wurde die überstehende, farblose Lösung dekantiert, der Niederschlag in Wasser suspendiert und nun wurden einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, wodurch quantitative Oxydation des $Ru(OH)_3$ zu $Ru(OH)_4$ stattfand (vgl. Wöhler l. c.). Dieses wurde durch ein Schottsches Glasfilter filtriert, mit etwa 100 cm^3 Wasser gewaschen und bei 150° im Trockenschrank getrocknet. Schon vor dem Trocknen bis zur völligen Reinheit des Hydroxyds zu waschen erwies sich als unmöglich, da das anhaftende Alkali durch Wasser allein nicht zu entfernen war und bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure auch das Hydroxyd in Lösung ging. Durch etwa 3 stündiges Trocknen bei 150° war wohl das Hydroxyd in Oxyd übergegangen, jedenfalls in verdünnter Schwefelsäure unlöslich und leicht auswaschbar geworden. Jetzt wurde nun auf dem Schottschen Glasfilter mit verdünnter warmer Schwefelsäure ($\sim$ 0,2 n) so lange gewaschen, bis im Filtrat spektroskopisch nicht mehr Alkali nachzuweisen war, als in gewöhnlicher verdünnter H_2SO_4, die längere Zeit mit Glas in Berührung war. Dann wurde die Schwefelsäure mit heißem Wasser ($\sim$ 90°) ausgewaschen, bis im Filtrat mit Ba^{++} kein SO_4^{--} mehr nachzuweisen war. Dann wurde wieder etwa 2 Stunden bei 150° getrocknet und nun das Oxyd über Phosphorpentoxyd im Exsiccator aufbewahrt. (Versuchte man nach dem ersten Trocknen mit Wasser auszuwaschen, so ging zunächst etwas, wahrscheinlich an Alkali gebundenes Ruthenium mit grüner Farbe in Lösung.) Das nach dieser Vorschrift bereitete Oxyd gab bei der Reduktion eine Menge Metall, wie sie aus einem Oxyd der Formel RuO_2 zu erwarten war. Wollte man das $Ru(OH)_3$, das sehr schwer von Alkali zu befreien ist, durch Erhitzen in Ru_2O_3 überführen, so würde man statt dessen (vgl. Wöhler l. c.) ein Gemisch von RuO_2 und Ru erhalten. Es wurde aber gefunden, daß, wenn man das $Ru(OH)_3$ mit der Luft in Berührung läßt, d. h. nicht in CO_2-Atmosphäre filtriert und trocknet, wie Wöhler das tut, es von selbst (ohne H_2O_2-Zusatz) quantitativ in $Ru(OH)_4$ übergeht und man beim Weiterbehandeln desselben nach der oben gegebenen Vorschrift reines RuO_2 erhält. Gutbier und Ransonoff[1]) bekommen allerdings bei Anwendung einer ähnlichen Arbeitsweise nur ein Gemisch von Oxyden. Wöhler schlägt l. c. vor, RuO_2 durch Erhitzen von $RuCl_3$ im Sauerstoffstrom bei 600 bis 700° darzustellen. Da bei analog hergestelltem Rhodiumoxyd sich aber Schwierigkeiten bei der Reduktion ergeben hatten (vgl. sp.), wurde dieser Weg beim Ruthenium gar nicht erst eingeschlagen. Ferner soll man nach Wöhler aus RuO_4-Lösungen mit H_2O_2 sehr reines RuO_2 erhalten. Da aber nur $RuCl_3$ zur Verfügung stand und die Darstellung von Rutheniumtetroxyd ziemlich umständlich und verlustreich ist, da ferner der angegebene Weg von $RuCl_3$ aus ebenfalls zu sehr reinem RuO_2 führt, wurde auch diese Darstellungsmethode nicht angewendet.

β) Aufarbeitung des Metalls.

Das bei den Versuchen resultierende Metall wurde mit Wasser ausgewaschen und das Waschwasser wieder auf Alkali geprüft, stets mit negativem Resultat. Es wurde auf folgende Weise wieder in $RuCl_3$ übergeführt. Es wurde im Nickeltiegel mit Kali und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in viel Wasser gelöst, filtriert, das rote Filtrat mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert und das ausfallende Rutheniumhydroxyd abfiltriert und gewaschen. Dann wurde es in Salzsäure gelöst und diese abgeraucht. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde filtriert und wieder zur Fällung von Hydroxyd benutzt.

b) Rhodiumoxyd Rh_2O_3.

α) Herstellung.

Die Reindarstellung war mit außerordentlichen Schwierigkeiten verknüpft. L. Wöhler[2]) gibt an, daß die Darstellung aus Salzlösungen des Rhodiums durch Fällen des Hydroxyds mit Alkali und Entwässern desselben sehr schwierig und umständlich sei. Er wendet deshalb folgende sehr elegante Darstellungsmethode an. Reines Rhodiumchlorid wird im Sauerstoffstrom auf 700 bis 800° so lange erhitzt, bis im Gasstrom kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Auf diese Weise erhält er völlig reines Rhodiumoxyd (Rh_2O_3). Diese Methode wurde nun auch von uns angewendet. Aber das so erhaltene Rh_2O_3 war selbst bei 100° im Wasserstoff nicht reduzierbar und daher für unsere Messungen nicht brauchbar. Deshalb mußte doch der Weg über das Hydroxyd eingeschlagen werden.

$\sim$ 2,5 g $RhCl_3$ wurden in heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt; bei längerem Stehen in der Wärme scheidet sich ein schön eigelber

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **139**, 205.

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **45**, 243.
[2]) idem **149**, 125.

Digitized by Google

Niederschlag von stark alkalihaltigem Hydroxyd ab. Sofern man nicht zu viel Alkali zugegeben hat, ist die überstehende Flüssigkeit farblos, die Abscheidung also quantitativ. Der Niederschlag wurde durch ein Schottsches Glasfilter abfiltriert, gewaschen und bei 220° C getrocknet (~ 2 Std.). Dann wurde das Rh_2O_3 weiter so behandelt, wie das Rutheniumoxyd und ebenfalls über P_2O_5 aufbewahrt. So resultierte ein Oxyd, das bei der Reduktion manchmal etwas weniger Metall lieferte als der Formel Rh_2O_3 entspricht, wohl weil das Hydroxyd nicht völlig entwässert war, meist aber wurde die der Formel entsprechende Menge erhalten. Das Metall erwies sich nach der Reduktion des Oxydes meistens als alkalifrei (s. Ru.).

Man darf das Oxyd nicht bei höherer Temperatur trocknen. Nach dem Trocknen bei ~ 400° war nämlich zwar beim Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure das Filtrat sehr rasch alkalifrei, aber bei der Reduktion wurde dann zu viel Metall erhalten, weil es doch alkalihaltig war; bei der höheren Trocknungstemperatur hatte sich offenbar das Alkali mit dem Rhodiumoxyd zu einer Verbindung vereinigt, aus der es auch mit verdünnter Schwefelsäure nicht restlos zu entfernen war. So wurden viele Versuche vergeblich ausgeführt, bis die Ursache der Unstimmigkeiten erkannt wurde.

β) Aufarbeitung des Metalls.

Das Metall wurde zur Aufarbeitung im Chlorstrom erhitzt, wobei ein völlig unlösliches rostrotes $RhCl_3$ resultierte. Dieses wurde mit NaCl im Molverhältnis 1 : 3 gemischt und die Mischung wieder im Chlorstrom erhitzt, wobei man nun leichtlösliches Natriumrhodiumchlorid erhält, das in Wasser gelöst, filtriert und in der gleichen Weise wie das von Heräus bezogene $RhCl_3$ zur Darstellung von Rh_2O_3 benutzt wurde.

c) Palladiumhydroxyd $Pd(OH)_2$.

α) Herstellung.

Über dieses hat L. Wöhler sehr eingehende Untersuchungen angestellt. Er gibt an, daß aus $PdCl_2$-Lösungen mit NaOH nur chloridhaltiges Oxyd erhalten werden könnte, durch Fällen mit Carbonat zwar Cl-freies, aber alkalihaltiges Oxyd. Da aber nach dem Graham-Ottoschen Lehrbuch der anorganischen Chemie aus Chlorürlösung mit Alkali reines Pd-Hydroxyd zu erhalten ist, so wurde trotzdem dieser Weg eingeschlagen, und mit Erfolg. Es wurden 3 g Palladiumchlorür mit etwas konz. Salzsäure befeuchtet und dann in etwa 200 cm³ Wasser in der Hitze gelöst. (Ohne Zusatz von Salzsäure löste sich das $PdCl_2$ nicht völlig in Wasser auf.) Bei 70 bis 80° wurde nun diese Lösung mit verdünnter chloridfreier Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und bei dieser Temperatur 2 bis 3 Stunden stehen gelassen, dann hatte sich meistens ein kaffeebrauner Niederschlag abgeschieden, über dem eine farblose, klare Lösung stand; diese wurde abgegossen und der Niederschlag in 200 cm³ Wasser unter Zusatz von ganz wenig Kalilauge mehrere Stunden bei 70 bis 80° digeriert. Das wurde noch einmal wiederholt und danach der Niederschlag durch ein Schottsches Glasfilter filtriert, gewaschen und bei 60° getrocknet. Das Trocknen geschah nur, um den Niederschlag leichter auswaschbar zu machen. Er wurde danach mit wenig ganz verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um anhaftendes Alkali zu entfernen, und dann mit sehr viel heißem Wasser (~ 1000 cm³). Dann wurde wieder bei 60° getrocknet und schließlich über P_2O_5 aufbewahrt. So resultierte ein Palladiumoxyd, dessen Metallgehalt der Formel $Pd(OH)_2$ meistens gut entsprach. Manchmal wurde etwas mehr erhalten, weil wohl die Entwässerung etwas weiter gegangen war. Es völlig bis zur Formel PdO zu entwässern, wurde nicht unternommen, weil das nach Wöhler (l. c.) nicht ohne Sauerstoffverluste möglich ist. Wöhler schlägt (l. c.) zur Darstellung reinen Pd-Hydroxyds die Hydrolyse von Nitrat vor, ohne allerdings nähere Angaben zu machen. Wir versuchten auch einmal (s. später) nach dieser an sich sehr einfachen Methode zu Pd-Hydroxyd zu gelangen und lösten Palladium (~ 0,5 g) in der Kälte in Salpetersäure auf; die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, bis fast alle Salpetersäure abgeraucht war, dann wurde mit sehr viel Wasser (~ 300 cm³) aufgenommen und mehrere Stunden im Sieden erhalten. Nun wurde durch ein Schottfilter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, schließlich bei 60° im Trockenschrank und dann über P_2O_5 im Vakuum getrocknet. Das aus dem so bereiteten Hydroxyd erhaltene Metall wurde mit Wasser gewaschen, der wäßrige Auszug gab eine deutliche Reaktion auf HNO_3 mit Diphenylamin (ein allerdings sehr empfindliches Reagens auf HNO_3). Außerdem ist das Hydroxyd, das man nach dieser Methode erhält, außerordentlich schwer filtrierbar und liefert keine anderen Sorptionswerte als $Pd(OH)_2$ aus $PdCl_2$, daher wurde diese Methode nicht weiter verwendet.

Ein wäßriger Auszug des aus dem Hydroxyd reduzierten Metalls enthielt weder nachweisbare Mengen Chlor noch Alkali.

β) Aufarbeitung des Metalls.

Das Metall wurde wieder ins Chlorid übergeführt, indem es zunächst in Königswasser gelöst wurde. Die Lösung wurde eingedampft und dann so oft mit Salzsäure abgeraucht, bis keine Salpetersäure mehr nachzuweisen war ($FeSO_4$, H_2SO_4).

d) Osmium-(4)-hydroxyd $Os(OH)_4$.

α) Herstellung.

Die Herstellung wird in der Dissertation von Tropitzsch[1]) folgendermaßen beschrieben. (Als

[1]) Dissertation Tropitzsch. Dresden 1925.

Digitized by Google

Ausgangsprodukt dient Osmiumtetroxyd.) Dieses wird mit 20%iger Kalilauge, die 30% Alkohol enthält, in Kaliumosmiat übergeführt, dieses kristallisiert als $K_2OsO_4\ 2\ H_2O$ in rotvioletten Kristallen aus. Man filtriert ab und wäscht oberflächlich mit alkoholhaltigem Wasser. Dann löst man das Osmiat in Wasser und versetzt mit Alkohol und Salzsäure. Letztere setzt die Osmiumsäure in Freiheit und diese zerfällt in $Os(OH)_4$ und OsO_4; der Alkohol dient dazu, um das letztere auch in $Os(OH)_4$ überzuführen. Man erhitzt nun in siedendem Wasserbad, bis sich alles $Os(OH)_4$ abgesetzt hat und die Lösung farblos ist. Je länger man erhitzt, um so leichter filtrierbar ist der Niederschlag und um so schwerer oxydiert er sich wieder. Dann wird abfiltriert und mit heißem Wasser bis zur Chlorfreiheit gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Eine ganz ähnliche Vorschrift findet sich bei Ruff und Bornemann[1]). Bei Benutzung der Vorschrift von Tropitzsch traten verschiedene Schwierigkeiten auf. Wurde nämlich mit sehr viel Alkohol (und mit Salzsäure) auf dem Wasserbad sehr lange digeriert, so trat teilweise Reduktion zu Metall ein. Um das zu vermeiden, wurde mit wenig Alkohol (und Salzsäure) bei 30 bis 40° digeriert (etwa 12 Stunden). Das Oxyd hatte sich dann immer gut abgesetzt und war leicht filtrierbar. Wie aber auch das Hydroxyd hergestellt sein mochte, immer trat beim Stehen des trockenen Produkts an der Luft Oxydation ein, kenntlich durch den Geruch nach Osmiumtetroxyd. Sicher war der Betrag der Oxydation sehr gering, denn das Gewicht des bei der Reduktion erhaltenen Oxyds stimmte ziemlich gut auf die Formel $Os(OH)_4$. Immerhin wurde der Sicherheit halber so verfahren, daß das reichlich mit heißem Wasser gewaschene[2]) Hydroxyd durch Absaugen nur oberflächlich von Wasser befreit und dann sofort in einen mit Stickstoff gefüllten Phosphorpentoxyd-Exsiccator gebracht wurde. Dieser wurde nun evakuiert; beim Öffnen wurde stets wieder Stickstoff einströmen lassen. Das Trocknen war so ziemlich zeitraubend, aber eine Weiteroxydation wurde vermieden. Nach Ruff und Bornemann entspricht das Hydrat, das man erhält, nur ungefähr der Formel $OsO_3\,2H_2O$ oder $Os(OH)_4$. Die bei der Reduktion erhaltenen Gewichtsmengen Metall waren tatsächlich meist etwas größer oder kleiner, als aus einem Hydrat der Formel $Os(OH)_4$ zu erwarten war; immerhin waren die Abweichungen gering.

Das bei der Reduktion des Oxyds verbleibende Metall wurde durch Auslaugen mit Wasser auf Cl geprüft, stets mit negativem Resultat, es war aber leicht oxydabel. Da die beschriebene Methode genügend reines $Os(OH)_4$ lieferte, wurde sie anderen umständlicheren Methoden[1]) vorgezogen.

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **65**, 429.

[2]) Man muß sehr lange waschen, denn das $Os(OH)_4$ hält hartnäckig Alkohol zurück, der auch im Vakuum schwer zu entfernen ist. Man bemerkt ihn erst nach der Reduktion; bringt man das Metall dann an die Luft, so tritt ein Geruch nach Essigsäure auf, weil C_2H_5OH katalytisch verbrennt.

β) Aufarbeitung des Metalls.

Durch Erhitzen im Sauerstoffstrom wurde das Metall in OsO_4 übergeführt und dieses wie beschrieben, in $Os(OH)_4$ übergeführt.

e) Iridiumoxyd IrO_2.

α) Herstellung.

Sehr große Schwierigkeiten bot die Darstellung eines reinen Iridiumoxyds. Aus Gründen der Stabilität läßt sich nur Iridium-2-oxyd verwenden. Dieses kann man aber nach Wöhler und Witzmann[2]) aus dem uns zur Verfügung stehenden Na_2IrCl_6 nicht alkalifrei herstellen. Eigene Versuche bestätigten dies. Das Verfahren von Wöhler[3]) zur Reindarstellung von IrO_2, über das Chlorid Sauerstoff zu leiten, kam nicht in Frage, weil analog hergestelltes Rh_2O_3 bei 100° noch nicht durch Wasserstoff reduziert wurde. Krauß und Gerlach[4]) geben ein Verfahren an, durch Hydrolyse von $IrCl_4$ analysenreines Iridium-4-hydroxyd herzustellen.

Um dieses durchführen zu können, wurde zunächst das Na_2IrCl_6 mit NaOH in der Hitze gefällt, wobei zunächst $Ir(OH)_3$[2]) ausfällt, das dann beim Stehen, rascher bei Zusatz von etwas H_2O_2 in $Ir(OH)_4$ übergeht. Dieses wurde nach längerem Digerieren abfiltriert, gewaschen und in Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen und weiter verfahren, wie Krauß und Gerlach angeben. Das erhaltene Produkt erwies sich aber doch nicht ganz alkalifrei, womit nicht gesagt sein soll, daß nach der Methode von Krauß und Gerlach sich kein alkalifreies $Ir(OH)_4$ gewinnen ließe. Wahrscheinlich war bei uns Alkali aus dem Na_2IrCl_6 ins Endprodukt übergegangen.

Wir kamen schließlich in Anlehnung an die Krauß-Gerlachsche Methode auf folgende Weise zum Ziele. 3 g Na_2IrCl_6 wurden in ~ 100 cm³ heißem Wasser gelöst, mit Alkali bis zur alkalischen Reaktion versetzt und etwas H_2O_2 zugefügt. Darauf wurde mehrere Stunden in der Wärme digeriert, durch ein Schottsches Filter filtriert und gewaschen, aber nicht allzulange, weil sonst das Oxyd mit blauer Farbe durchs Filter zu laufen begann. Der Filterrückstand wurde in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung eingeengt biz zur Kristallisation, mit Wasser aufgenommen, wieder eingeengt und das noch einmal wiederholt. Nachdem wieder mit Wasser aufgenommen worden war, wurde zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Lösung ganz verdünnte Kalilauge zugegeben, bis die Farbe von rotbraun über grün nach blau um-

[1]) Vgl. Krauß und Schrader, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 385.

[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **57**, 324.

[3]) Ber. **46**, 1720.

[4]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **143**, 125.

Digitized by Google

geschlagen war. Danach wurde noch etwa 1 Stunde weiter gekocht. Dann wurde heiß filtriert, gewaschen (wieder nicht allzulange, vgl. oben) und bei 100° getrocknet. Darauf wurde mit sehr verdünnter Schwefelsäure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen Jetzt konnte beliebig lange gewaschen werden, ohne daß der Niederschlag durchs Filter lief. Wenn das Filtrat SO_4^{--} frei geworden war, wurde das Oxyd in dem Trockenschrank kurz bei 100° getrocknet (bei dieser Temperatur wurde noch kein Übergang in IrO_8 beobachtet). Bei Gegenwart von IrO_8 hätte beim Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure Sauerstoff entwickelt werden müssen, außerdem nimmt IrO_2 nur bei Gegenwart von Alkali merklich Sauerstoff auf (vgl. Wöhler). Das Oxyd wurde dann über P_2O_5 im Exsikkator aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt entsprach dem Metallgehalte nach etwa der Formel IrO_2H_2O. Das Metall war (in der üblichen Weise geprüft) von Alkali frei und auch Cl^- und SO_4^{--} konnten nicht nachgewiesen werden.

β) Aufarbeitung des Metalls.

Das Metall wurde mit NaCl gemischt und durch Erhitzen im Chlorstrom wieder in Na_2IrCl_6 übergeführt.

f) Platindioxyd PtO_2.

α) Herstellung

Von Platinchlorwasserstoffsäure ausgehend, wurde nach zwei Methoden Platindioxyd hergestellt. Die erste schließt sich an die von Wöhler[1]) angegebene an:

Die Platinchlorwasserstoffsäure wurde mit ~10%iger Natronlauge im Überschuß mehrere Stunden gekocht,dann abgekühlt und mit Essigsäure neutralisiert. Dabei fällt das Platin als weißes Oxydhydrat aus. Hat man nicht genügend lange mit Natronlauge gekocht, so ist die Fällung unvollständig, die überstehende Lösung bleibt gelb und aus ihr ist das Platin kaum mehr als Oxyd fällbar. Der Niederschlag wurde dann mittels eines Schottschen Glasfilters abfiltriert, dazu ist eine Fritte mit möglichst geringer Porenweite nötig, weil er sonst durchläuft und selbst bei Anwendung des engstporigen, von Schott hergestellten Filters, fing er nach längerem Waschen an, durchzulaufen. Deshalb wurde zunächst durch Dekantation ausgewaschen, dann durch das Schottfilter filtriert und kurz mit heißem Wasser gewaschen. Nun wurde bei etwa 95° im Trockenschrank etwa 2 Stunden getrocknet; das zu einem Kuchen zusammengebackene Oxyd zerkleinert und auf dem Schottfilter mit heißer, verdünnter Schwefelsäure (~0,01 n), in der es jetzt unlöslich war, bis zur Alkalifreiheit des Filtrats gewaschen, dann mit heißem Wasser, bis das Filtrat SO_4^{--}-frei war. Nun wurde wieder bei 95° getrocknet und das Produkt über P_2O_5 aufbewahrt. Es ergab bei der Reduktion Gewichtsmengen Platin, die einem wasserhaltigen Oxyd, aber keiner Hydratformel entsprachen. Nach Wöhler ist es nun auch nicht möglich, ein genau definiertes Oxydhydrat zu erhalten, aber auch kein wasserfreies Oxyd, ohne daß Zersetzung unter Sauerstoffabgabe stattfindet. Das Metall war, wie eine Extraktion mit Wasser ergab, alkalifrei. Trotzdem wurde einmal der Sauerstoffgehalt des Oxyds auf folgende Weise bestimmt. Eine genau gewogene Menge Oxyd wurde in ein Porzellanschiffchen gegeben und dieses in einem Strom von trocknem Stickstoff (in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt). Der Stickstoff wurde durch einen Chlorcalciumapparat geleitet, wie er zur organischen Elementaranalyse verwendet wird, und so das gebildete Wasser bestimmt. Der Glührückstand wurde wieder gewogen. Die Differenz, Gesamtgewichtsverlust minus Wasser, gab den Sauerstoffgehalt. Dieser entsprach genau dem des reinen Oxyds (0,0285 g, theoret. 0,02845 g, vgl. später).

Zunächst war versucht worden, ohne weiteres zu einem alkalifreien Produkt dadurch zu kommen, daß nicht mit Essigsäure nach dem Kochen mit Natronlauge neutralisiert, sondern angesäuert und dann in der Wärme stehen gelassen wurde. Es zeigte sich aber, daß dann das Platinoxyd von der Essigsäure unter Entwicklung von CO_2 reduziert wurde, und es mußte deshalb dieser Weg verlassen werden. Wöhler gibt l. c. an, daß bei lebhaftem Kochen von Platinoxyd mit Essigsäure Reduktion eintritt.

Die zweite Methode der Darstellung von Platinoxyd stammt von Voorhees und Adams[1]): Eine Lösung von 2 g H_2PtCl_6 in ~10 cm^3 Wasser wurde in einem großen Platintiegel mit ewa 35 g Natriumnitrat (reinst. Kahlbaum) verrührt, vorsichtig, bis alles Wasser ausgetrieben war, erwärmt und dann zum Schmelzen erhitzt. Es wurde so lange auf 300 bis 330° gehalten, bis keine braunen Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, durch Schottfilter filtriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat salpetersäurefrei war (Diphenylaminreaktion), was allerdings erst nach sehr langem Auswaschen eintrat. Das so erhaltene, bei 100° getrocknete und über Phosphorpentoxyd aufbewahrte Oxyd lieferte bei der Reduktion Gewichtsmengen Metall, die etwas größer waren, als aus PtO_2H_2O zu erwarten war. Das steht in einem gewissen Widerspruch zu den Angaben von Adams[2]), nach welchen man mit dieser Methode das Hydrat PtO_2H_2O erhält. Immerhin sind die Abweichungen gering und wohl dadurch zu erklären, daß erstens etwas länger zum Schmelzen erhitzt wurde und dann das Oxyd noch bei 100° mehrere Stunden getrocknet wurde.

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **40**, 423.

[1]) Journ. Am.Chem. Soc. **44**, 1397; C. 1922 III, 1369.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 217.

Digitized by Google

Das erhaltene Metall war salpetersäure- und alkalifrei. So elegant diese Methode auch ist, so hat sie doch auch gewisse Nachteile. Wenn man nämlich die obere Grenze der Temperatur, 330°, überschreitet, so verliert das Oxyd Sauerstoff und geht teilweise in Oxydul über, erhitzt man aber nicht genügend hoch (etwa nur wenig über den Schmelzpunkt), so ist die Umsetzung nicht vollständig durchzuführen, auch bei sehr langem Erhitzen; die Schmelze löst sich dann mit gelber Farbe auf. Eine Überhitzung läßt sich nun aber am Anfang, wo oben noch eine Kruste von ungeschmolzenem Nitrat ist, schwer vermeiden. Bei den einzelnen Versuchen ist angegeben, nach welcher Methode das Oxyd hergestellt war.

4. Messungsergebnisse.

Im folgenden sind wesentlich nur solche Messungen mitgeteilt, bei denen das durch Reduktion erhaltene Metall völlig frei von Verunreinigungen, wie Alkalien usw., gefunden wurde, während die anderen verworfen wurden. Es soll nur ein Versuch in seinen Einzeldaten als Beispiel für alle angeführt werden, während die übrigen mit ihren Resultaten tabellarisch zusammengestellt sind.

Ruthenium.

Einer Einwage von 0,4580 g RuO_2 entsprechen . . . . . 0,3484 g Ru
Bei der Reduktion erhalten . . . 0,3462 g Ru
Differenz: 0,0022 g Ru = 0,64 %

Der evakuierte Kolben nahm Stickstoff ein bei 18° und 748 mm I. 209,4 cm³
II. 209,8 cm³
Mittel: 209,6 cm³

Der evakuierte Kolben nahm Wasserstoff ein nacheinander . . 85,2 cm³
85,8 cm³
87,6 cm³
79,0 cm³
57,2 cm³
Summa: 394,8 cm³

Wasserstoff verbraucht für Reduktion und Sorption: 394,8 — 209,6 = 185,2 cm³ (18° C, 748 mm)
= 171,0 cm³ (red. auf 0° C 760 mm)

Zur Reduktion verbraucht, aus Metall berechnet = 152,7 cm³

Somit sorbiert. Wasserstoff 18,3 cm³

In den Tabellen sind angeführt unter:

1. Nummer des Versuches,
2. Einwage des Oxydes in Grammen,
3. Daraus berechnetes Metall in Grammen,
4. Bei der Reduktion erhaltenes Metall in Grammen,
5. Differenz zwischen 3 und 4 in Prozenten,
6. Wasserstoff, der zur Reduktion und Sorption verbraucht wurde in cm³ reduziert,
7. Wasserstoff, der zur Reduktion des Oxyds verbraucht wurde in cm³,
8. Wasserstoff vom verwendeten Metall sorbiert in cm³,
9. cm³ Wasserstoff, der pro Gramm Metall sorbiert wird,
10. Volumina Wasserstoff, die von 1 Volumen Metall sorbiert werden,
11. cm³ Wasserstoff, die pro Gramm-Atomgewicht Metall sorbiert werden,
12. Mole Wasserstoff, die pro Gramm-Atomgewicht Metall sorbiert werden.

Für die Berechnung von 10. wurden folgende in Landolt-Börnsteins Tabellen angegebene Dichten verwendet:

Ru = 12,26,
Rh = 12,1,
Pd = 11,5,
Os = 22,48
Ir = 22,4,
Pt = 21,4.

Die in den Tabellen fett gedruckten Zahlen beziehen sich auf Versuche, bei denen der Wasserstoff nur bei 18° mit dem Oxyd zusammengebracht, wo also nicht wie sonst zur Vervollständigung der Reduktion erwärmt worden war. Dabei blieb die Reduktion unvollständig. Um für diese Fälle den zur Reduktion verbrauchten Wasserstoff finden zu können, wurde folgendermaßen verfahren. Das nach Beendigung des Versuches verbleibende

Tabelle 1.

Ruthenium: RuO_2.

1. Vers. Nr.	2. Einwage g Oxyd	3. Gibt theor. g Metall	4. Erhalten g Metall	5. Differenz 3-4. %	6. H_2-Verbrauch cm³ red.	7. Z. Red. nötig cm³ red.	8. H_2 sorbiert cm³ red.	9. 1 g sorbiert cm³ red.	10. 1 Vol. Metall sorbiert Vol.	11. 1 g Atom sorbiert cm³	12. 1 g Atom sorb. Mol H_2	Bemerkungen.
1	0,4580	0,3484	0,3462	0,63	171,0	152,7	18,3	52,9	650	5400	0,240	×
2	0,2621	0,1994	0,2001	0,35	99,2	88,3	10,9	54,5	670	5500	0,247	×
3	0,2581	0,1963	0,1960	0,15	92,7	86,5	6,2	31,6	390	3200	0,144	××
4	0,2488	—	aus 3 ber.	—	89,2	82,1	7,1	38,1	470	3900	0,173	××
5	0,2904	0,2209	0,2201	0,36	107,27	97,44	9,83	44,5	550	4500	0,201	×
6	0,2816	0,2142	0,2117	1,17	104,50	93,38	11,12	52,5	640	5300	0,238	×
7	0,3629	0,2761	0,2765	0,15	141,30	121,97	19,33	69,9	860	7100	0,317	×××
8	0,4078	0,3102	0,3096	0,19	163,09	136,57	26,52	85,7	1050	8700	0,388	××
9	0,3539	0,2692	0,2686	0,22	127,61	118,48	9,13	34,0	420	3500	0,154	
10	0,3525	0,2681	0,2666	0,56	122,04	117,60	4,44	16,7	200	1700	0,076	
11	0,3083	0,2345	0,2331	0,60	104,42	102,82	1,60	6,9	84	700	0,031	
12	0,3166	0,2408 A"	0,2399 A	0,38 Δ	115,91	105,28	10,09	42,1	520	4300	0,191	×
13	**0,3414**	**0,2305**	**0,2365**	0,0019	**130,22**	**101,67**	**28,55**	**123,9**	**1520**	**12600**	**0,562**	Zimmertemperatur
14	**0,3534**	**0,2349**	**0,2448**	0,0031	**132,68**	**103,61**	**29,07**	**123,8**	**1520**	**12600**	**0,561**	Zimmertemperatur
15	**0,3511**	**0,2377**	**0,2501**	0,0039	**131,09**	**104,86**	**26,23**	**110,4**	**1360**	**11200**	**0,500**	Zimmertemperatur

Digitized by Google

Metall wurde in der Wärme über P_2O_5 getrocknet, gewogen (A' g) und bei 100 bis 150° C im Wasserstoffstrom reduziert und wieder gewogen (A g). Die Gewichtsdifferenz Δ wurde als Sauerstoff angesehen. Es waren dann

$$\frac{\Delta \cdot M}{16 \cdot x}\ g$$

Metall unreduziert geblieben (M = Atomgewicht des Metalls, x = Anzahl Sauerstoff-Atome pro Atom im Oxyd) und

$$A - \frac{\Delta M}{16 \cdot x} = A''$$

Metall im eigentlichen Versuch entstanden. Daraus wurde nun, wie immer der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff berechnet. Um das pro Gramm Metall sorbierte Volumen s zu finden, mußte nun s durch $\left(A - \frac{\Delta M}{16 \cdot x}\right)$ dividiert werden.

Für diese Fälle sind dann in den Tabellen in der dritten, vierten und fünften Vertikalreihe die Werte für A'' A und Δ eingeschrieben.

Die mit einer gleichen Zahl Sterne versehenen Versuche sind unter gleichen Bedingungen angestellt.

Tabelle 2.

Rhodium: Rh_2O_3.

1. Vers. Nr.	2. Einwage g Oxyd	3. Gibt theor. g Metall	4. Erhalten g Metall	5. Differenz 3./4. %	6. H_2-Verbrauch cm³ red.	7. Z. Red. nötig cm³ red.	8. H_2 sorbiert cm³ red.	9. 1 g sorbiert cm³ red.	10. 1 Vol. sorbiert Vol.	11. 1 g Atom sorbiert cm³	12. 1 g Atom sorb. Mole H_2	Bemerkungen.
16	0,2537	0,2058	0,2076	0,92	69,72	67,27	2,45	11,9	140	1200	0,055	××
17	0,2810	—	aus 16 ber.	—	77,48	74,50	2,98	13,1	160	1300	0,060	××
18	0,2355	0,1909	0,1907	0,10	65,03	62,35	2,68	14,7	180	1500	0,068	××
19	0,3339	0,2528	0,2563	—	96,11	83,80	12,31	48,0	580	4900	0,220	×
20	0,2020	0,1638	0,1640	0,12	61,13	53,56	7,57	46,2	560	4800	0,212	×
21	0,2685	0,2177	0,2185	0,37	82,74	71,44	11,30	51,7	630	5300	0,237	×
22	0,3485	0,2826	0,2811	0,53	104,93	91,91	13,02	46,3	560	4800	0,212	×
23	0,2559	0,2075	0,2082	0,33	76,31	68,06	8,24	39,6	480	4100	0,182	×
24	0,2255	0,1829	0,1834	0,27	71,60	59,97	11,63	63,4	770	6500	0,291	×××
		A''	A	Δ								
25	**0,3710**	**0,2090**	**0,2270**	0,0042	**89,48**	**68,33**	**21,15**	**101,2**	**1240**	**10400**	**0,464**	Zimmertemperatur
26	**0,2955**	**0,1606**	**0,1838**	0,0054	**67,76**	**52,51**	**15,25**	**95,0**	**1170**	**9800**	**0,436**	Zimmertemperatur

Tabelle 3.

Palladium $Pd(OH)_2$.

1. Vers. Nr.	2. Einwage g Oxyd	3. Gibt theor. g Metall	4. Erhalten g Metall	5. Differenz 3./4. %	6. H_2-Verbrauch cm³ red.	7. Z. Red. nötig cm³ red.	8. H_2 sorbiert cm³ red.	9. 1 g sorbiert cm³ red.	10. 1 Vol. Metall sorb. Vol. H_2	11. 1 g Atom sorb. cm³ H_2	12. 1 g Atom sorb. Mole H_2	Bemerkungen
27	0,2574	0,1952	0,1948	0,21	53,2	40,9	12,3	63,1	730	6700	0,300	××
28	0,2749	0,2085	0,2083	0,10	62,5	43,8	18,7	89,8	1030	9600	0,427	×××
29	0,3448	0,2615	0,2618	0,12	76,7	55,1	21,6	82,5	950	8800	0.392	×
30	0,3031	0,2298	0,2304	0.26	67,0	48,4	18,6	80,7	930	8600	0,384	×
31	0,2984	0,2263	0,2272	0,41	66,4	47,8	18,6	81,9	940	8700	0,389	×
32	0,3718	0,2820	0,2817	0,11	83,4	59,2	24,2	85,9	990	9200	0,408	×
33	0,1929	0,1463	0,1468	0,34	43,9	30,9	13,0	88,6	1010	9400	0,421	×
34	0,4069	0,3086	0,3095	0,29	88,65	64,87	23,78	77,1	890	8200	0,366	×
35	0,3328	0,2524	0,2530	0,24	70,16	53,05	17,11	67,8	780	7200	0,323	×
36	0,3748	0,2842	0,2847	0,18	79,53	59,75	19,78	69,5	800	7400	0,332	×
37	0,3080	0,2336	0,2342	0,25	66,87	49,12	17,75	75,6	850	8100	0,361	×××
38	0,3692	0,2800	0,3079	—	86,34	64,72	21,62	70,2	810	7500	0,334	×
39	0,3689	0,2798	0,2876	—	78,91	60,46	18,45	64,2	740	6800	0,305	××
40	0,2772	0,2102	0,2188	—	63,75	46,00	17,75	81,1	930	8600	0,385	×
		A''	A	Δ								
41	**0,4497**	**0,3216**	**0,3303**	0,0013	**92,31**	**67,61**	**24,70**	**76,8**	**880**	**8200**	**0,365**	Zimmertemperatur
42	**0,5359**	**0,3939**	**0,4072**	0,0020	**114,01**	**82,80**	**31,21**	**79,2**	**910**	**8500**	**0,377**	Zimmertemperatur

Wenn man die erhaltenen Sorptionswerte betrachtet, so fällt zunächst auf, daß sie sehr stark voneinander abweichen, selbst solche, die unter etwa gleichen Bedingungen erhalten wurden. Und zwar überschreiten die Abweichungen bei weitem die früher errechneten Fehlergrenzen. Allerdings war bei der angestellten Fehlerrechnung vorausgesetzt worden, daß das, was man am Ende jedes Versuches wägt, völlig reines Metall ist. Nicht berücksichtigt waren demnach Fehler, die daher rührten, daß das Metall Spuren von Verunreinigungen enthielt, das Oxyd nicht völlig reduziert war und schließlich, daß die Oxydationsstufe, in der das Metall zunächst vorlag, nicht sicher bekannt war. Die letzte Fehlerquelle dürfte kaum eine Rolle spielen, weil bei allen Metallen die stabilsten, best definierten Oxyde als Ausgangsmaterial gewählt wurden. Um die Gewähr für völlige Reduktion der Oxyde zu haben, wurde ja meistens bis zur Volumenkonstanz erwärmt; wo

Digitized by Google

Tabelle 4.

Osmium $Os(OH)_4$.

1. Vers. Nr.	2. Einwage g Oxyd	3. Gibt theor. g Metall	4. Erhalten g Metall	5. Differenz 3.-4. %	6. H_2-Verbrauch cm^3 red.	7. Z. Red. nötig cm^3 red.	8. H_2 sorbiert cm^3 red.	9. 1 g sorbiert cm^3 red.	10. 1 Vol. Metall sorbiert Vol.	11. 1 g Atom Metall sorb. cm^3	12. 1 g Atom Met. sorb. Mole H_2	Bemerkungen.
43	0,3816	0,2814	0,2820	0,21	76,9	66,3	10,6	37,6	850	7200	0,320	××
44	0,1957	0,1443	0,1442	0,07	40,5	33,9	6,6	45,8	1030	8700	0,390	×
45	0,2758	0,2034	0,2038	0,20	55,0	47,9	7,1	34,8	780	6700	0,297	××
46	0,3864	0,2849	0,2838	0,39	77,6	66,7	10,9	38,4	860	7300	0,327	××
47	0,4207	0,3102	0,3138	1,1	86,14	73,74	12,40	39,5	890	7500	0,336	×
48	0,3936	0,2902	0,3001	—	79,77	70,52	9,25	30,8	690	5900	0,262	××
49	0,3543	0,2612	0,2599	0,50	69,35	61,07	8,28	31,9	720	6100	0,271	××
50	0,3233	0,2384	0,2403	0,79	66,24	56,47	9,77	40,7	910	7800	0,346	×
51	0,3398	0,2505	0,2517	0,48	69,41	59,15	10,26	40,8	920	7800	0,347	×
52	0,3075	0,2268	0,2306	1,67	64,19	54,19	10,00	44,4	980	8300	0,369	×××
53	0,2473	0,1823	0,1899	—	50,20	44,62	5,58	29,4	660	5600	0,250	××
54	0,4268	0,3147	0,3292	—	106,8	77,4	29,4	89,3	2000	17000	0,760	
55	0,6822	0,5030	0,5272	—	158,2	123,9	34,3	65,1	1460	12400	0,554	
56	0,5258	0,3817 A″	0,4062 A	— Δ	126,8	95,5	31,3	77,1	1730	14700	0,656	
57	**0,3595**	**0,2571**	**0,2672**	0,0017	**79,39**	**60,42**	**18,97**	**73,8**	**1660**	**14100**	**0,628**	Zimmertemperatur
58	**0,4685**	**0,3445**	0,3523	0,0013	**105,73**	**80,95**	**24,78**	**71,9**	**1620**	**13700**	**0,612**	Zimmertemperatur

Tabelle 5.

Iridium: $IrO_2 \cdot H_2O$.

1. Vers. Nr.	2. Einwage g Oxyd	3. Gibt theor. g Metall	4. Erhalten g Metall	5. Differenz 3.-4. %	6. H_2-Verbrauch cm^3 red.	7. Z. Red. nötig cm^3 red.	8. H_2 sorbiert cm^3 red.	9. 1 g sorbiert cm^3 red.	10. 1 Vol. sorbiert Vol. H_2	11. 1 g Atom sorbiert cm^3	12. 1 g Atom sorb. Mole H_2	Bemerkungen.
59	0,2790	0,2216	0,2247		60,73	52,20	8,53	38,0	850	7300	0,327	×
60	0,2683	0,2131	0,2145		56,24	49,83	6,41	29,9	670	5800	0,257	××
61	0,3023	0,2403	0,2417		67,97	56,15	11,82	48,9	1100	9400	0,421	×××
62	0,2514	0,2156	0,2112		56,53	49,06	7,47	35,4	790	6800	0,305	×
63	0,3343	0,2868	0,2759		66,07	64,10	1,97	7,14	160	1400	0,061	
64	0,2626	0,2253	0,2159		56,44	50,13	6,31	29,2	660	5600	0,252	××
65	0,3381	0,2900	0,2777		71,22	64,51	6,71	24,2	540	4700	0,208	××
66	0,3674	0,2717	0,2784		72,50	64,68	7,82	28,1	630	5400	0,242	××

Da das benutzte Iridiumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit meßbarer Geschwindigkeit reduziert werden konnten, konnten Versuche, ohne zu erhitzen, nicht angestellt werden.

Tabelle 6.

Platin $PtO_2(HO_2)_2$.

1 Versuch Nr.	2 Einwage g Oxyd	3 Erhaltene g Metall	4 H_2-Verbrauch cm^3 red.	5 Zur Red. nötig cm^3 red.	6 H_2 sorbiert cm^3 red.	7 1 g sorbiert cm^3 red.	8 1 Vol. Metall sorb. Vol. H_2	9 1 g Atom-Metall sorbiert cm^3	10 1 g Atom-Metall sorb. Mole H_2	
67	0,3374	0,2256	60,9	51,8	9,1	40,1	860	7900	0,351	×
68	0,2480	0,1659	45,6	38,1	7,5	45,2	970	8800	0,393	×
69	0,2374	0,1591	43,2	36,6	6,6	41,5	890	8100	0,361	×
70	0,3752	0,2511	66,9	57,7	9,2	36,6	780	7200	0,319	×
71	0,3079	0,2074	58,0	47,7	10,3	49,9	1070	9700	0,434	×××
72	0,3345	0,2777	71,13	63,82	7,31	26,3	560	5100	0,229	××
73	0,1935	0,1623	44,11	37,30	6,81	42,0	900	8200	0,365	×
74	0,2276	0,1851	50,20	42,54	7,66	41,4	890	8100	0,359	×
75	0,2905	0,2382	64,89	54,74	10,15	42,6	910	8300	0,371	×
76	0,3977	0,2603	66,09	59,82	6,27	24,1	520	4700	0,210	××
77	0,3822	0,2500 A″	63,28	57,45	5,83	23,3	500	4500	0,203	××
78	**0,3468**	**0,2014**	**53,41**	**46,29**	**7,12**	**35,4**	**760**	**6900**	**0,307**	Zimmertemp.
79	**0,3249**	**0,2004**	**50,33**	**46,06**	**4,27**	**21,3**	**460**	**4200**	**0,185**	Zimmertemp.

Da der H_2O-Gehalt des Oxydes kein bestimmter war, so ist hier nur das Gewicht des bei der Reduktion des Oxydes erhaltenen Metalls angegeben; das theoretisch zu erwartende war nicht bekannt.

die Zimmertemperatur nicht überschritten werden sollte, wurde einer unvollständigen Reduktion in der S. 175 beschriebenen Weise Rechnung getragen. Immerhin ist diese Fehlerquelle vielleicht nicht ganz auszuschalten gewesen, weil ein geringer Sauerstoffgehalt des Metalls auf die Berechnung des zur Reduktion nötigen Wasserstoffs einen großen Einfluß ausübt. Wenn z. B. 0,3000 g $PtO_2 \cdot H_2O$, die 0,2000 g Pt enthalten, bei einem Versuch 0,2010 g Metall liefern, so daß dieses also noch 1 mg O_2

Digitized by Google

enthält, so berechnet man, daß 46,19 cm^3 H_2 zur Reduktion verbraucht worden sind, während in Wirklichkeit dafür nur 44,56 cm^3 verbraucht wurden. Die Differenz von 1,63 cm^3 bedingt bei einer Sorption von 10 cm^3 einen Fehler von $\sim 16\%$. Diese Fehler fallen also unter Umständen weit schwerer ins Gewicht, als die bei der eigentlichen Messung, und es ist möglich, daß auf diese Weise ziemlich starke Abweichungen zustande gekommen sind. Infolgedessen hätte es auch keinen Zweck gehabt, die Meßgenauigkeit zu steigern. Die Fehler, die durch Verunreinigung des Metalls mit Fremdbestandteilen entstanden sein könnten, werden ziemlich belanglos sein. Denn einmal wurde die Reinheit des Metalls immer geprüft und wurden nur Versuche, bei denen das Metall völlig rein war; verwertet, bzw. wurde es noch von letzten Verunreinigungen befreit, ehe sein Gewicht bestimmt wurde und außerdem ist, wie leicht einzusehen, der Einfluß von Verunreinigungen auf die Berechnung des zur Reduktion nötigen Wasserstoffs bei weitem geringer als der eines Sauerstoffgehaltes des Metalls. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Fehler, die den eben angeführten Quellen entstammen, in der Richtung eines zu kleinen Sorptionsvolumens liegen und die erhaltenen Werte Minimalwerte sein werden.

Die großen Schwankungen, denen die Messungen unterworfen sind, kommen aber wahrscheinlich vor allem dadurch zustande, daß die Wasserstoffaufnahme sehr stark von der Beschaffenheit des Oxyds abhängt. Denn erstens weichen die Messungen, die mit verschiedenen Oxydpräparaten eines und desselben Metalls angestellt wurden, am meisten voneinander ab, und dann wurde beim Rutheniumoxyd folgendes beobachtet: Zwei Versuche (13 und 14), die mit einem bestimmten Oxydpräparat ausgeführt wurden, stimmten fast vollkommen. überein, als nun das Oxydpräparat bei höheren Temperaturen getrocknet worden war, lieferte ein weiterer Versuch einen um $\sim 10\%$ niedrigeren Wert. Offenbar ist das Oxyd durch das schärfere Trocknen dichter geworden, dadurch entsteht auch bei der Reduktion gleich ein dichteres Metall von geringerer Oberfläche und damit auch Wasserstoffaufnahmefähigkeit. Daß das Material, aus dem man das Metall durch Reduktion mit Wasserstoff erzeugt, einen Einfluß auf die bei der Reduktion stattfindende Wasserstoffsorption ausübt, geht auch daraus hervor, daß Platin bei der Reduktion von Chlorür [$PtCl_2$] nur $\sim$ 200 Volumina Wasserstoff aufnimmt. Das $PtCl_2$ wurde aus H_2PtCl_6 durch 2tägiges Erhitzen auf 300° im CO_2-Strom hergestellt und von letzten Mengen H_2PtCl_6 durch Auswaschen mit Wasser befreit. Die Reduktion fand bei Zimmertemperatur statt, das Reaktionsgefäß enthielt zur Absorption des Chlorwasserstoffs in einem Wägegläschen festes NaOH (e natrio). Es wurde zunächst versucht, das Cl in dem Ätznatron zu bestimmen und daraus den zur Reduktion nötigen Wasserstoff zu berechnen. Es zeigte sich aber, daß auch bei sehr langem Stehen der Chlorwasserstoff nicht quantitativ absorbiert wurde, wahrscheinlich, weil er auch in die Rohre des Apparats diffundierte und das Gas überhaupt nicht durchgemischt wurde. Es mußte deshalb aus dem erhaltenen Platin der Wasserstoffverbrauch berechnet werden. Da nur 2 Bestimmungen gemacht wurden und diese wegen des Volumens des nicht absorbierten Chlorwasserstoffs ziemlich unsicher waren, so sind sie nicht im einzelnen aufgeführt worden, sie lieferten das 170fache bzw. 200fache Volumen. Die Werte sind jedenfalls deutlich kleiner als die mit Oxyd erhaltenen.

Trotz der großen Schwankungen, die die erhaltenen Werte aufweisen, kann man doch aus ihnen eine Bestätigung der Ausnahme sehen, daß die Metalle im Moment ihrer Bildung zufolge der großen Oberfläche eine größere Wasserstoffaufnahmefähigkeit besitzen als im fertigen Zustand. Beim Ruthenium kann man allerdings keine Aussagen machen, weil das Aufnahmevermögen des fertigen Metalls nicht untersucht ist. Beim Osmium existiert zwar nur die Angabe von Graham; deshalb wurde ein besonderer Versuch mit metallischem hochdispersem Osmium angestellt, das durch Reduktion von OsO_2 mit Alkohol in der Hitze erhalten und bei 80° im Vakuum getrocknet worden war. Bei der Reduktion trat eine minimale Gewichtsabnahme (1,9 mg) ein, sie wurde als Sauerstoff angesehen, der zu dessen Umsetzung zu Wasser nötige Wasserstoff berechnet und vom Gesamtwasserstoffverbrauch abgezogen. 0,2267 g Os sorbierten dann 6,78 cm^3 Wasserstoff; $\sim$ das 670fache Volumen. Beim Rhodium und Iridium ist die Aufnahmefähigkeit bei der Reduktion viel größer als die der fertigen Metalle. Die mit feinst verteiltem Metall von Gutbier erhaltenen Werte für Rhodium und Iridium sind etwa 10mal kleiner als die Maximalwerte, die bei der Reduktion der Oxyde erhalten wurden. Diese übertreffen selbst die hohen Werte Shukows[1]) ganz beträchtlich. Das Pd verhält sich allerdings scheinbar ganz anders, denn es nimmt, durch Reduktion entstanden, ebensoviel auf wie als fertiges Metall, während es doch viel stärker sorbiert, wenn es kolloid oder auf Trägern niedergeschlagen ist. Wenn also das Sorptionsvermögen mit der Oberfläche ansteigt, woran nach den Untersuchungen von Paal und Sabalitschke nicht gezweifelt werden kann, so scheint, daß das Palladium bei seiner Entstehung durch Reduktion seines Oxydes nicht wie die anderen Platinmetalle in besonders disperser Form aufzutreten vermag. Für dieses abweichende Verhalten ist die Beobachtung von Wichtigkeit (vgl. Versuch 41 und 42), daß es beim Stehen (nach beendigter Reduktion) spontan Wasserstoff abgibt.

[1]) Die Originalabhandlung Shukows war uns nicht zugänglich, so daß uns unbekannt ist, wie er diese hohen Werte erhalten hat.

Digitized by Google

Diese nachträgliche Wasserstoffentwickelung wurde bei den Versuchen 41 und 42 (s. Tabelle) beobachtet, bei denen die Reaktion zwischen dem Oxyd und dem Wasserstoff bei der konstanten Temperatur von 18° C stattgefunden hatte, also nicht erwärmt worden war.

Wegen der Wichtigkeit dieser Erscheinung sind folgend die Einzeldaten dieser Versuche aufgeführt.

Versuch 41.

Einwage:

$Pd(OH)_2 = 0{,}4497$ g,
$A' = 0{,}3316$ g, $A = 0{,}3303$ g, $\Delta = 0{,}0013$ g.

Stickstoff wurde vom Kolben aufgenommen:

95,42 cm³
95,46 cm³
Mittel: 95,44 cm³ (20° C, 757 mm).

Wasserstoff wurde vom Kolben aufgenommen nacheinander:

49,14 cm³
49,50 cm³
49,62 cm³
46,64 cm³
Sa.: 194,90 cm³.

Nachdem der gesamte Wasserstoff innerhalb einer halben Stunde zugegeben war, sank das Gasvolumen, gemessen an der Bürnette, zunächst etwas, um dann im Laufe von 8 Stunden auf einen konstanten Endwert anzusteigen, gemäß der Tabelle 7.

Tabelle 7.

Stunden nach Zugabe des H_2	Bürnettenabesung
0	3,30
1	3,02
2	3,00
3	3,08
5	3,62
6	5,10
7	5,64
8	6,06
15	6,06
16	6,06

Wasserstoffverbrauch:

99,46 (96,40) cm³ (20°, 757 mm)
= 92,31 (89,47) cm³ (0°, 760 mm).

Zur Reduktion benötigter Wasserstoff:

67,61 cm³.

Sorbiertes Volumen:

24,70 (21,86) cm³.

1 g Metall sorbiert:

76,8 (68,0) cm³.

1 Vol. Metall sorbiert:

880 (780) Vol.

Außerhalb der Klammern stehen die Maximal-, innerhalb die Minimalwerte.

Versuch 42.

Einwage:

$Pd(OH)_2 = 0{,}5359$ g.
$A' = 0{,}4092$ g; $A = 0{,}4072$ g; $\Delta = 0{,}002$ g.

Stickstoff eingenommen:

95,03 cm³ (20°, 757 mm).

Wasserstoff eingenommen:

217,87 cm³ (20°, 757 mm).

Tabelle 8.

Stunden nach Zugabe des H_2	Büretten-ablesung
0	28,76
1	28,40
2	28,36
3	28,42
5	28,60
6	29,00
7	29,90
19	31,00
21	31,52
22	31,72
23	31,78
26	31,78

Sorbiertes Volumen (red.) . . 31,21 (28,03) cm³
1 g Metall sorbiert . . . . . 79,23 (71,2) cm³
1 Vol. Metall sorbiert . . . . 910 (820) Vol.

Die Erscheinung der nachträglichen Wasserstoffabgabe zeigt auch das kathodisch in Säure polarisierte Palladium. In unserem Falle ist anzunehmen, daß dieselbe durch eine Aggregation der Metallteilchen und damit verbundener Verkleinerung der Oberfläche hervorgerufen wird. [Wenn man mit Firth u. a. eine amorphe und kristalline Modifikation des Palladiums annimmt und die Wasserstoffabgabe auf den Übergang des amorphen in das kristalline Palladium zurückführt, so scheint das auf dasselbe hinauszulaufen.] Dann muß aber auch schon während des Reduktionsprozesses eine sehr starke Aggregation stattfinden, da ja eine beträchtliche Wärmeentwicklung dabei auftritt. Reduziert man in der Wärme, so tritt eine deutlich sichtbare Verschweißung der Teilchen auf. Man kann unter diesen Umständen niemals die Wasserstoffsorption des höchst dispersen Palladiums messen. Bei den anderen Metallen wird natürlich auch während der Reduktion eine Aggregation stattfinden, die noch durch die Reaktionswärme beschleunigt wird; aber offenbar ist die Aggregationsgeschwindigkeit nicht so groß wie beim Palladium, denn sonst müßte man auch bei ihnen eine nachträgliche Wasserstoffabgabe beobachten. Daß Paal bei kolloidem und Sabalitschka bei auf Trägern niedergeschlagenem Palladium so hohe Wasserstoffaufnahmefähigkeit fanden, liegt gemäß dieser Auffassung daran, daß die Teilchen unter diesen Umständen an der Aggregation gehindert waren. Bei der Reduktion des Oxyds wird man erst dann höhere Werte erzielen, wenn man kleine Mengen möglichst langsam reduziert, damit die Temperatursteigerung möglichst gering bleibt. So erklären sich vielleicht die hohen Werte der Versuche 28 und 33.

Beim Platin scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen. Es nimmt zwar mehr Wasserstoff bei der Reduktion aus dem Oxyd auf, als in jeder anderen Form; denn der höchste Wert, der von Pollard an Platinasbest gemessen worden ist, beträgt nur 200 Vol. gegen den höchsten von uns gemessenen von 1070, aber auch am Platin konnte

Digitized by Google

von uns eine allerdings ganz schwache, spontane Gasabgabe beobachtet werden. So wurden z. B. bei Versuch 71 im Laufe von 10 Stunden 1,2 cm^3 H_2 abgegeben. Außerdem spricht noch folgende Beobachtung für eine ziemlich große Aggregationsgeschwindigkeit des Platins. In der Annahme, daß, wenn man die Wärmeentwicklung der auch bei Zimmertemperatur rasch verlaufenden Reduktion des Platinoxyds sich sehr langsam vollziehen läßt und die Wärme noch ableitet, daß dann die Wasserstoffsorption noch gesteigert werden könnte, wurde bei einem Versuch das Platinoxyd in eine 25 g schwere Messingschale (zur Wärmeableitung) gegeben und der Wasserstoff außerordentlich langsam zugeführt (weniger als 0,1 cm^3/min). Statt der erwarteten höheren Wasserstoffaufnahme wurde eine Sorption von ~ 140 Vol. gefunden; weitere Versuche, bei denen der Wasserstoff sehr langsam zugeführt wurde, gaben ebenfalls niedrige Werte. Man kann das wohl so erklären. Der in das Reaktionsgefäß eintretende Wasserstoff wird momentan zur Reduktion verbraucht; wenn man ihn nun sehr langsam zugibt, so bleibt infolgedessen sein Druck so lange nahezu Null, als noch Oxyd vorhanden ist. Das gebildete Metall findet also keinen Wasserstoff, mit dem es sich beladen kann, und aggregiert sich infolgedessen. Wenn dagegen genügend rasch Wasserstoff zugegeben wird, so daß in der Zeiteinheit mehr eintritt als zur Reduktion verbraucht wird, so kann sich das Metall mit Wasserstoff beladen und in diesem Zustand neigt es offenbar weniger zur Aggregation.

Von dem Standpunkt aus, daß bei der Reduktion aus dem Oxyd das Metall eine besonders große Sorptionsfläche darbiete, kann man auch leicht erklären, warum das Sorptionsvermögen mit abnehmender Reduktionstemperatur wächst. Daß diese Regel wirklich im allgemeinen gilt, zeigt die Tabelle 9, bei der eine Auswahl von Werten (in Vol H_2/Vol Met $= S_v$) nach steigenden Reduktionstemperaturen geordnet ist. Sehr deutlich tritt diese Gesetzmäßigkeit beim Ruthenium zutage, aber auch beim Rhodium, Osmium und Iridium ist sie unverkennbar. Hier sind die bei den höchsten Reduktionstemperaturen gefundenen Werte ungefähr denen gleich, die von anderer Seite mit fein verteiltem fertigem Metall erhalten wurden. Je höher die Temperatur liegt, bei der die Reduktion stattfindet, um so weniger wird nach Erniedrigung der Temperatur auf 18° C sorbierter Wasserstoff gefunden werden können, da sich die Metallpartikel um so weitgehender aggregiert haben. Wenn man nun die Reduktionstemperatur hoch genug wählt und dann auf Zimmertemperatur herabgeht, so hat man dieselben Verhältnisse, wie wenn man von fein verteiltem, gesondert hergestelltem Metall bei Zimmertemperatur sorbieren läßt. Fein verteiltes fertiges Osmium sorbiert 670 Vol H_2, reduziert man $Os(OH)_4$ in der Wärme und erhitzt hinterher noch längere Zeit auf ~ 70°, so nimmt das gebildete Metall ebenfalls ~ 650 bis 700 Vol H_2 auf. Gutbier findet für Rh-Mohr das 114fache Wasserstoffvolumen, bei Reduktion von Rh_2O_3 in der Wärme werden 160 Vol. aufgenommen, für Ir-Mohr findet Gutbier das 140fache Vol., Ir nimmt, bei 60° durch Reduktion des Oxyds hergestellt, 160 Volumina auf. Beim Palladium ist eine Abhängigkeit der Wasserstoffsorption von der Reduktionstemperatur nicht in dem Maße zu bemerken. Eine Erklärung hierfür findet sich weiter unten. Beim Platin scheint es fast so, als ob bei niedrigeren Reduktionstemperaturen weniger Wasserstoff aufgenommen würde als bei höheren. Das hat wohl folgende Ursache. Schon bei Zimmertemperatur verläuft die Reduktion reinen Oxydes sehr rasch, was Temperatursteigerung zur Folge hat. Bei den Versuchen 78 und 79, bei denen nicht erwärmt wurde, wurde deshalb der Wasserstoff sehr langsam zugegeben; dadurch ist aber wieder im Sinne obiger Deutung die Aggregation beschleunigt und die Sorptionsoberfläche verkleinert worden.

Die verschiedenen die Sorption bestimmenden Faktoren, Reduktionstemperatur und Dauer, Art der Herstellung des Oxydes, Geschwindigkeit der Zufuhr des Wasserstoffes lassen sich bei den verschiedenen Versuchen nicht konstant machen. Dadurch werden die Schwankungen in den Resultaten verständlich.

Trotzdem läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Platinmetalle im Moment ihrer Entstehung mehr Wasserstoff aufnehmen als wenn man sie nach ihrer gesonderten Herstellung mit Wasserstoff sättigt.

Die Angaben in der Literatur, daß 1 g eines Platinmetalls diese oder jene Menge Wasserstoff aufnehmen kann, haben einen ähnlich bedingten Wert wie etwa die Angabe, daß 1 g Kohle eine bestimmte Menge irgendeines Gases aufzunehmen vermag, da eben in beiden Fällen die Oberfläche eine maßgebliche Rolle spielt. Wir bemerken in diesem Zusammenhang, daß wir beim Osmium z. B. als niedrigsten Wert 660, als höchsten 2000 Vol. H_2 auf 1 Vol. Metall gefunden haben. Allerdings konnten wir die höchsten Resultate der Versuche 54, 55 und 56, die mit einem Oxyd erhalten wurden, nicht reproduzieren. Die Versuche wurden deshalb in der tabellarischen Übersicht eingeklammert. Sie sind aber durchaus nicht unwahrscheinlich nach allem, was sich aus unseren anderen Versuchen ergeben hat, zumal die reduzierten Produkte einen besonders hohen Wasserstoffgehalt schon dadurch dokumentierten, daß sie beim Berühren mit der Luft erglühten.

5. Über die Art der Sorption.

Was nun die Frage nach der Art der Sorption anlangt, d. h. die Frage, ob Absorption (Lösung), Adsorption (Oberflächenbindung) oder chemische Bindung oder eine gemischte Sorption vorliegt, so wird man mit Ausnahme des Palladiums bei

Digitized by Google

Tabelle 9.

S_v = Volume Wasserstoff sorbiert von 1 Volumen Metall.

Reduktionstemperatur	Ru		Rh		Pd		Os		Ir		Pt	
	S_v	Vers.-Nr.	S_v	Vers.-Nr.	S_v	Vers.-Nr.	S_v	Vers.-Nr.	S_v	Vers.-Nr.	S_v	Vers.-Nr.
20°	1520	14	1240	25	880	41	1660	57	1100	61	760	78
. . . . .	1520	15	1170	26	910	42	1620	58	—	—	460	79
Hauptreduktion 20° .	860	7	770	24	1030	28	980	52	850	59	1070	71
Dann 2 Std. 60° . . .	1050	8	1030	—	850	37	—	—	—	—	—	—
Hauptreduktion 20° .	650	1	580	19	930	30	1030	44	790	62	860	67
Dann 75°	670	2	560	20	900	32	890	47	670	60	890	69
	550	5	560	22	780	35	910	50	660	64	780	70
	640	6	480	23	800	36	920	51	—	—	900	73
Hauptreduktion 50° .	390	3	140	16	730	27	690	48	540	65	560	72
Dann 70°	470	4	160	17	740	39	660	53	—	—	500	77
Hauptreduktion 60° .	200	10	—	—	—	—	—	—	160	63	—	—
Dann 90 bis 100° . .	84	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

allen Platinmetallen wegen des nicht nur von uns, sondern schon von anderen festgestellten evidenten Einflusses der Oberfläche die Aufnahme des Wasserstoffs im wesentlichen auf Adsorption zurückzuführen geneigt sein. In diesem Falle muß die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes schnell erfolgen[1]). Wie die Messungen Gutbiers am Rhodium und Iridium und eigne am Osmium zeigen, geschieht dies in der Tat in wenigen Minuten. Unsere Messungen, bei denen Oxyd reduziert wurde, sind hierfür natürlich nicht zu brauchen, da man nicht weiß, welcher Vorgang, Reduktion oder Sorption, geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der Einfluß des Druckes auf die Sorption ist an Platinmohr von Mond, Ramsay und Shields[2]) geprüft worden, ihre Resultate sind aber von ihnen nicht ausgewertet worden. In Tabelle 10 sind ihre Resultate wiedergegeben worden.

Tabelle 10.

	Druck mm Hg p	cm³ H_2 aufgenommen von 7,96 g Pt a	$\frac{a}{p}$	$\frac{a}{\sqrt{p}}$
	11,1	14,94	1,35	4,48
	30,9	15,45	0,50	2,78
I.	176,5	15,92	0,09	1,19
	371,4	16,04	0,04	0,83
	767,0	16,16	0,02	0,58
	22,4	15,03	0,67	3,17
	59,5	15,42	0,26	1,99
II.	125,7	15,63	0,12	1,39
	264,5	16,01	0,06	0,98
	416,9	16,60	0,04	0,81
	767,0	16,60	0,02	0,60

Wie man sieht, kann von einer Konstanz der Ausdrücke $\frac{a}{p}$ oder $\frac{a}{\sqrt{p}}$, wie das bei einer festen Lösung von H_2 bzw. H der Fall sein müßte, innerhalb dieses allerdings großen Druckintervalls nicht die Rede sein. Bei Adsorption ist die Druckabhängigkeit verschieden, je nachdem man bei sehr kleinen Drucken oder bei größeren Drucken arbeitet. Bei den vorliegenden höheren Drucken wären entweder die Formeln von Langmuir[1]) oder von Polanyi[2]) anzuwenden. In neuester Zeit hat nun aber H. Zeise[3]) gezeigt, daß in vielen Fällen, wo unter allen Umständen Adsorption vorliegt, die Gleichung:

$$q = \sqrt{\frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

q = Mol ads. Gas pro cm² Adsorbens,
k_1 und k_2 sind Konstanten.

den Verlauf der Adsorptionsisothermen sehr gut darstellt, vor allem viel besser als die von Polanyi. Die Gleichung (1) ist von Zeise auch theoretisch begründet worden. Man kann sie leicht umformen:

$$q^2 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p}{1 + k_2 p}; \quad q^2 + k_2 p \cdot q^2 = k_1 k_2 p;$$

$$1 + k_2 p = k_1 k_2 \frac{p}{q^2}; \quad \frac{p}{q^2} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{p}{k_1} \quad . \quad (2)$$

Trägt man also den Quotienten $\frac{p}{q^2}$ in Abhängigkeit vom Druck auf, so muß sich bei Gültigkeit der Gleichung (1) eine Gerade ergeben. In Fig. 2 ist das für die Messungen von Mond usw. geschehen. Dabei ist, weil die Oberfläche des Platinmohrs nicht bekannt ist, statt der Größe q die Anzahl der Mole H_2 pro g Pt verwendet. Diese (S_g) steht mit q in dem Zusammenhang

$$S_g = q\,\Omega,$$

wo Ω die Oberfläche von 1 g Pt ist. Diese ist unter diesen Bedingungen natürlich konstant und somit muß auch $\frac{p}{S_g^2}$ linear von p abhängen, wenn

[1]) Mc. Bain, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 471.
[2]) l. c.

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 1361.
[2]) Ztschr. Elektrochem. **26**, 370.
[3]) Ztschr. physikal. Chem. **136**, 385 (1928).

Digitized by Google

(1) gilt. Wie man sieht, ist das für ein und dieselbe Messungsreihe (I punktierte Gerade, II ausgezogen) sehr gut erfüllt.

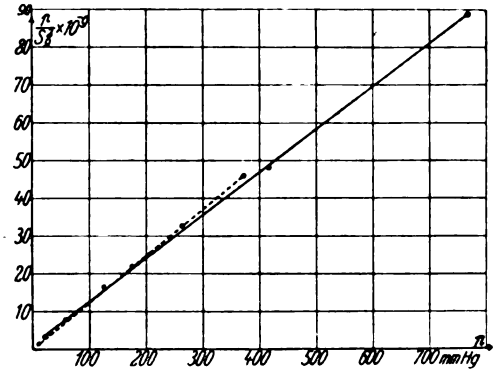


Fig. 2.

Die Temperaturabhängigkeit der Sorption der Pt-Metalle ist nicht genügend untersucht. Eine solche Untersuchung dürfte auch kaum zu eindeutigen Resultaten führen, da voraussichtlich bei Benutzung eines Mohrs durch Temperatursteigerung wegen Verschweißung die Oberfläche nicht konstant zu halten ist. Man kann also über die Art, wie der Wasserstoff mit den Platinmetallen (außer Pd) aufgenommen wird, folgendes sagen: Die rasche Einstellung des Gleichgewichts und die Oberflächenabhängigkeit schließen eine reine feste Lösung, die Druckabhängigkeit eine rein chemische Bindung aus. Da ferner die beim Platin beobachteten a-, p-Kurven sich der von Zeise an reinen Adsorptionsvorgängen gewonnenen Formel (1) fügen, so darf man wohl schließen, daß (wenigstens bei Zimmertemperatur) bei der Aufnahme des H_2 durch Ru, Rh, Os, Ir und Pt Adsorption die Hauptrolle spielt.

Es wäre allerdings möglich, daß bei genauerer Untersuchung sich die Verhältnisse in derselben Weise komplizieren würden, wie beim Palladium, bei dem trotz sehr zahlreicher und genauer Messungen keine allgemeingültigen Aussagen gemacht werden können. Wir wollen uns darauf beschränken, die hier interessierenden Ergebnisse der neueren Untersuchungen über den Zustand des im Pd gelösten Wasserstoffs kurz anzuführen. Sowohl Holt[1]) usw. als auch Sieverts[2]) und ferner Firth[3]) kommen zu dem Schluß, daß bei Zimmertemperatur Adsorption und Absorption die Aufnahmefähigkeit des Pd für H_2 bedingen. Nach Holt usw. soll nach primärer Adsorption ein echter Lösungsvorgang im Innern des Metalls erfolgen, weil sich das Pd dem Wasserstoff gegenüber genau so verhält wie Kohle, für die McBain[4]) nachgewiesen hat, daß nach primärer Adsorption Absorption stattfindet. Weil die Druckabhängigkeit von Pd-Mohrpräparat zu Pd-Mohrpräparat verschieden ist und sich an demselben Präparat mit der Zeit ändert, sehen sich die Autoren genötigt, noch eine amorphe und kristalline Modifikation des Pd anzunehmen. Zusammenfassend kann man also sagen: Alle Versuchsdaten sprechen dafür, daß bei allen Platinmetallen der Wasserstoff wenigstens zunächst durch Adsorption aufgenommen wird, daß mindestens beim Pd aber nachträglich eine feste Lösung gebildet wird, und daß jedenfalls bei allen Platinmetallen keine chemische Bindung des Wasserstoffs eintritt.

Wenn nun aber keine chemischen Kräfte beteiligt sind, so fragt man, warum gerade der Wasserstoff in so großen Mengen aufgenommen wird, andere Gase aber (z. B. Stickstoff) nur in untergeordnetem Maße. Handelt es sich um eine Adsorption, dann sollten gerade N_2, O_2, CO_2 in größeren Mengen aufgenommen werden als H_2; denn nach einer bekannten Regel werden die Gase im allgemeinen um so leichter adsorbiert, je leichter sie kondensierbar sind. Außerdem werden Gase mit Dipolmoment stark adsorbiert, wie etwa NH_3. Wasserstoff besitzt aber kein Dipolmoment. Es entsteht weiter die Frage, warum gerade die Platinmetalle den Wasserstoff besonders stark sorbieren, Silber[1]) z. B. aber nicht, und schließlich die, warum Palladium den Wasserstoff in jeder Form, die anderen Pt-Metalle nur im Zustande feinster Verteilung stark sorbieren. Zur Beantwortung dieser Fragen reicht offenbar das experimentelle Material nicht aus, wir wollen deshalb molekulartheoretische Betrachtungen zu Hilfe nehmen.

6. Theoretisches.

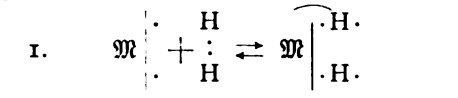
Ein einzelnes Platinatom ist unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht beständig bzw. nicht existenzfähig, weil seine Außenschale elektronenungesättigt ist. Infolgedessen treten die Atome, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, zu einem größeren Verband zusammen, wobei ihre Außenschale dadurch gesättigt wird, daß immer ein Atom an den Elektronen der umgebenden Atome partizipiert. Sie sind, wie man sich ausdrückt, mit Elektronenwolken umgeben. In einem solchen Verbande befinden sich an der Oberfläche Elektronen, an denen andere in der Umgebung befindliche Atome oder Moleküle partizipieren können. Befindet sich ein kompaktes Metall z. B. in einer Wasserstoffatmosphäre, so können auftreffende Wasserstoffmoleküle zunächst polarisiert und dadurch vom Metall angezogen werden. Diese Anziehung wird beim Wasserstoffmolekül im Vergleich mit anderen Gasen eine besonders starke sein, weil seine po-

[1]) Ztschr. physikal. Chem. 82, 513.
[2]) Ibidem 88, 121, 451.
[3]) Journ. Chem. Soc. 117, 171.
[4]) Ztschr. physikal. Chem. 68, 471.

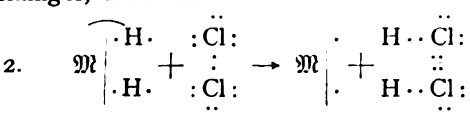
[1]) Wir haben das Silber in derselben Weise wie die Platinmetalle auf sein Aufnahmevermögen für Wasserstoff untersucht, indem wir sein Oxyd bei 90 bis 100° im Wasserstoff reduzierten. Die pro 1 Mol Metall sorbierten Volumina H_2 betrugen bei 5 Versuchen 15, 24, 34, 45, 58.

Digitized by Google

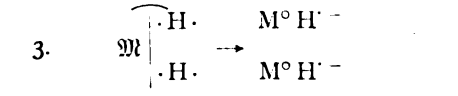
sitiven Kernladungen nur durch eine sehr dünne Elektronenhülle geschützt sind. Daß es sich aber bei der Sorption nicht um eine bloße Anziehung der Wasserstoffmolekel handeln kann, sondern daß eine Bindung unter Änderung seiner Eigenschaften stattfindet, geht daraus hervor, daß der träge molekulare Wasserstoff im sorbierten Zustande eine große Reaktionsfähigkeit besitzt. An dem durch Reduktion der Oxyde erhaltenen Metallpulver verbrennt der sorbierte Wasserstoff an der Luft mit großer Geschwindigkeit. Diese Bindung kann z. B. in der Weise erfolgen, daß die Atome des Wasserstoffs an den Außenelektronen des Metalls partizipieren, so daß der Sorptionsvorgang durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann[1]):



Hierbei behält das Wasserstoffatom seine zwei zur Stabilität nötigen Elektronen und die Molekel wird gewissermaßen aufgespalten, nicht in freie Atome, aber in Atome, die anders als durch chemische Bindung, nämlich durch nur ein Elektron an das Metall gebunden sind. Dadurch sind sie leichter loslösbar und aus diesem Grunde reaktionsfähiger, z. B. nach:



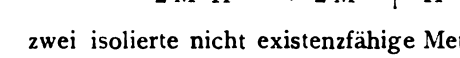
An sich könnte diese sorptive Bindung in eine chemische übergehen gemäß



wobei eine polare Verbindung zwischen Metallion und negativem Wasserstoffion entstände (das Metall ist hierbei einwertig angenommen), wenn nicht das Metallatom im Kristallgitter festgehalten würde; denn bei der Bildung einer solchen Verbindung müßte sich dieses Metallatom aus dem Gitter herauslösen.

In der Bindung des Wasserstoffs durch nur ein Elektron sehen wir den Unterschied der adsorptiven gegen die chemische Bindung begründet. Die Leichtigkeit, mit der die nach 1. an das Metall gebundenen Wasserstoffatome wieder zur Molekel zusammentreten können, indem der Vorgang von rechts nach links zu zwei elektronenstabilen Produkten führt, bedingt die Druckabhängigkeit der Wasserstoffaufnahme.

Soll dagegen aus den durch Loslösung der Metallatome aus dem Kristallverband nach 3. entstandenen isolierten Molekülen wieder eine Wasserstoffmolekel gebildet werden, so würden dabei gemäß



zwei isolierte nicht existenzfähige Metallatome entstehen müssen, weshalb diese „chemische" Bindung nicht durch Druckverminderung rückgängig zu machen ist. Die nach 1. an einem kompakten Metall gebundenen Wasserstoffmoleküle werden wegen der kleinen Menge vorhandener Außenelektronen an Zahl klein sein, der adsorptiv gebundene Wasserstoff kann also nur gering sein. Wenn dagegen die adsorbierten Wasserstoffatome in das Kristallgitter einzudringen vermögen, was wir dann als „Lösen" bezeichnen, so wird die aufgenommene Menge Wasserstoff wachsen. Nun kann der Wasserstoff aber nur in atomarer Form in das Kristallgitter eintreten. Infolgedessen kann molekularer Wasserstoff vom kompakten Metall nur dann gelöst werden, wenn er zuvor durch adsorptive Bindung nach 1. in die Atome gespalten wird, was mit der schon verschiedentlich ausgesprochenen Annahme im Einklang steht, daß der Lösung eine Adsorption vorausgeht. Da die gelösten Atome von den adsorbierten abhängen und letztere vom Druck, so muß auch die Löslichkeit druckabhängig sein.

Die adsorptive Bindung nach 1. wächst natürlich mit der Oberfläche des Metalls. Ihr Stattfinden offenbart uns eine gewisse Affinität zwischen Metall und Wasserstoff. Wenn wir das Metalloxyd mit einem Überschuß von gasförmigen Wasserstoff zusammenbringen, so wird bei den durch die Reduktion zunächst entstehenden Metallatomen diese Affinität mit derjenigen konkurrieren, die die Atome zum Verband untereinander führt. Letztere ist zunächst groß und nimmt in dem Maße ab, wie die Agglomeration fortschreitet. Denn kleinere durch letztere entstandene Teilchen verschweißen bekanntlich zu größeren. Erstere tritt, wenn von der Möglichkeit einer chemischen Verbindung abgesehen wird, erst an Metallaggregationen bestimmter Größe in Erscheinung. In den so entstandenen Adsorptionsverbindungen kann der Wasserstoff eine weitere Aggregation des Metalls verhindern bei den Metallen, die ihn nicht in ihr Kristallgitter aufzunehmen vermögen, und dieses scheint bei allen Platinmetallen der Fall zu sein, mit Ausnahme beim Palladium. Bei letzterem besteht die Möglichkeit, daß die Adsorptionsverbindungen zu einem Metallwasserstoffgitter zusammentreten, das zunächst stark geweitet und metastabil ist, und sich mit der Zeit unter Herausdiffusion des Wasserstoffs zusammenzieht.

Im Sinne dieser Auffassung entstände so pri-

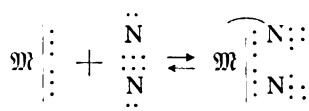
[1]) Mit $\mathfrak{M}$ ist das kompakte Metall gemeint, mit M das einzelne Atom. Die Elektronen sind durch Punkte gekennzeichnet, Überschuß-Elektronen, die das Atom zum negativen Ion machen, durch horizontale Striche, fehlende Elektronen, die das Atom zum positiven Ion machen, durch einen kleinen Kreis. Die neben dem senkrechten Strich bei $\mathfrak{M}$ befindlichen Punkte sind Oberflächen-Elektronen. Der Bogen über dem senkrechten Strich zeigt die adsorptive Bindung an.

Digitized by Google

mär ein mit Wasserstoff übersättigtes Palladium, ähnlich wie bei der kathodischen Polarisation des letzteren in wäßrigen Säurelösungen[1]). Darin wäre aber gleichzeitig eine Erklärung gefunden für die große Aggregationsgeschwindigkeit dieses Metalls im Vergleich mit der anderen. Denn so gedacht, vermittelt der Wasserstoff geradezu die Zusammenführung der Metallteilchen zum Metall-Wasserstoffgitter und verkleinert die Oberfläche, so daß die endgültig aufgenommene Menge Wasserstoff wesentlich der in Lösung aufnehmbaren entspricht und weniger von dem ursprünglich angewendeten Verteilungsgrad und von den anderen Bedingungen abhängt, wie bei den übrigen Platinmetallen.

Daß gerade die Platinmetalle den Wasserstoff besonders stark adsorbieren, mag mit ihrer hohen Wertigkeit im Zusammenhang stehen, die eine große Zahl Außenelektronen bedingt. Haben wir doch gerade für das Ruthenium und Osmium die höchsten Sorptionswerte gefunden.

Die bevorzugte Aufnahme des Wasserstoffs gegenüber anderen Gasen erklärt sich einmal daraus, daß er, wie erwähnt, das einzige Gas mit einer Elektronenhülle von nur 2 Elektronen ist, so daß er im Felde der Elektronen eines Metalles stärkere Anziehung erfährt, als ein anderes Gas, weiter aber daraus, daß eine Elektronenabsättigung bei anderen Gasen durch Adsorption nicht in so einfacher Weise wie beim Wasserstoff möglich ist. Soll z. B. eine Stickstoffmolekel in derselben Art an einer Metalloberfläche adsorptiv gebunden werden, wie es oben für eine Wasserstoffmolekel angenommen wurde, so gehören dazu gemäß



6 Außenelektronen.

Im kompakten Zustand, wo wegen der geringen Oberfläche die adsorptive Bindung sehr in den Hindergrund tritt, können Metalle nur dann Wasserstoff in größerer Menge aufnehmen, wenn die Gitterabstände groß genug sind, daß er ins Innere des Metalls eindringen kann. Nun nimmt, wie neuerdings gezeigt wurde[2]), mit wachsendem Gitterabstand die Härte der Kristalle ab; diese bietet also einen Maßstab für jenen. Wenn man die jüngst von Sieverts[3]) gegebene Übersicht zugrunde legt, so zeigt sich, daß kein Metall in kompakter Form Wasserstoff in größeren Mengen aufnimmt, das eine Ritzhärte > 4 besitzt, soweit Werte in Landolt-Börnsteins Tabellen angegeben sind. Eine Ausnahme bilden allerdings das Chrom mit der Härte 9 und das Tantal mit der Härte 4,7. Diese Metalle nehmen aber größere Mengen Wasserstoff nur bei ihrer Erzeugung auf elektrolytischem Wege (Cr) oder aus Verbindungen mit Wasserstoff auf oder als Kathode bei der Elektrolyse (Ta), Tantal außerdem noch bei Weißglut, wo das Gitter stark gelockert sein kann.

Betrachtet man die in Tabelle 11 zusammengestellten Werte für die Härte der Platinmetalle, so erklärt sich dann die Sonderstellung des Palladiums, indem es allein eine Härte von 4 nicht überschreitet und auch zugleich dasjenige Metall ist, das im kompakten Zustand wesentliche Mengen Wasserstoff aufzunehmen vermag.

Tabelle 11.

Metall	Härte
Ru . . .	7,5
Rh . . .	6,0
Pd . . .	4,0
Os . . .	7,0
Ir . . .	6,5
Pt . . .	4,3

Zurückgehend auf den Ausgangspunkt unserer Arbeit, der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure durch die Platinmetalle, läßt sich auf Grund unserer Ergebnisse nunmehr mit Sicherheit aussagen, daß dieselbe auf einer adsorptiven Wirkung dieser Metalle auf den Wasserstoff der Ameisensäure beruht, die bei der Einwirkung der Metallverbindungen deshalb besonders stark hervortritt, weil dadurch das Metall in hochdisperser Form auftritt. Die Erlahmung der Katalyse, die beim Palladium und beim Platin besonders stark hervortritt, beruht auf der bei ihnen bevorzugten Aggregation des bei der Reduktion entstandenen Metalls. Die Schnelligkeit in der Aggregation macht sich beim Palladium noch besonders dadurch kenntlich, daß dasselbe bei der Katalyse nie im kolloiden Zustand auftritt. Wenn man mit nach Paal auf Bariumsulfat niedergeschlagenem Palladium eine stärkere katalytische Wirkung erzielt als mit Paladiumchlorid, so kommt das daher, daß im ersten Falle die Aggregation verhindert wird. Ein vollständiges Parallelgehen zwischen der von uns beobachteten Adsorptionsfähigkeit und katalytischer Wirkung kann schon aus dem Grunde nicht erwartet werden, weil einmal die Adsorption im Gasraum, das andere Mal unter Wasser erfolgt. Wir konnten aber z. B. beim Osmium beobachten, daß dasselbe einen großen Teil des im Gasraum aufgenommenen Wasserstoffs beim Benetzen mit Wasser wieder abgab.

Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der sächsischen Technischen Hochschule. Januar 1929.

(Eingegangen 1. Januar 1929.)

[1]) Auch im stabil gesättigten Palladium ist das Gitter geweitet. Osawa, The Science rep. Tohoku imp. Univ. **14**, 43.

[2]) Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. **34**, 453.

[3]) Sieverts, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 1.

Digitized by Google

OBERFLÄCHENSPANNUNG BINÄRER FLÜSSIGER AUS EINEM ASSOZIIERTEN UND EINEM NICHTASSOZIIERTEN KOMPONENTEN BESTEHENDER MISCHUNGEN

Von *K. M. Stachorsky.*

Für die Berechnung der Oberflächenspannung einer Mischung aus den Werten der Oberflächenspannung der Komponenten im Falle einer Vermischung zweier nichtassoziierter Flüssigkeiten, war von uns folgende Gleichung aufgestellt worden[1]):

$$\gamma = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2}{\gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 \cdot x}, \quad \ldots \ldots (1)$$

wo γ, γ_1 und γ_2 entsprechend: die Oberflächenspannung der Mischung, der ersten und der zweiten Komponente und x — den Molenbruch der ersten Komponente bezeichnen.

Wollen wir die Gewichtskonzentration der ersten Komponente in 100 g Mischung durch (a) und die Molekulargewichte der ersten und der zweiten Komponente durch (M_1) und (M_2) bezeichnen, dann kann man den Molenbruch der ersten Komponente (x) in folgender Weise ausdrücken:

$$x = \frac{\frac{a}{M_1}}{\frac{a}{M_1} + \frac{100 - a}{M_2}}. \quad \ldots \ldots (2)$$

Wenn die erste Komponente assoziiert ist, so muß man ihr Molekulargewicht als (XM_1) darstellen, wo (X) den Assoziationsfaktor bezeichnet. Wenn wir in diesem Falle den Molenbruch der assoziierten Komponente durch (y) bezeichnen, erhalten wir:

$$y = \frac{\frac{a}{XM_1}}{\frac{a}{XM_1} + \frac{100 - a}{M_2}}. \quad \ldots \ldots (3)$$

Wenn wir die Gleichungen (2) und (3) in bezug auf den Wert (a) berechnen, erhalten wir:

$$a = \frac{100\,x}{M_2\left(\frac{x}{M_2} + \frac{1}{M_1} - \frac{x}{M_1}\right)}, \quad \ldots (4)$$

$$a = \frac{100\,y}{M_2\left(\frac{y}{M_2} + \frac{1}{XM_1} - \frac{y}{XM_1}\right)}. \quad \ldots (5)$$

Werden Gleichungen (4) und (5) vereinigt und wird der Wert (a) eliminiert, so ergibt sich:

$$y = \frac{x}{x + X(1 - x)}. \quad \ldots \ldots (6)$$

Für den Fall einer Mischung assoziierter und nichtassoziierter Komponenten muß, an Stelle der Gleichung (1), folgender Ausdruck gebraucht werden:

$$\gamma = \frac{\gamma_1 \cdot \gamma_2}{\gamma_1 (1 - y) + \gamma_2 \cdot y}. \quad \ldots \ldots (7)$$

Wenn wir den Wert (y) aus der Gleichung (6) in die Gleichung (7) einsetzen und letztere in bezug auf den Assoziationsfaktor der assoziierten Komponente (X) berechnen, erhalten wir:

$$X = \frac{\gamma_2\, x \left(1 - \frac{\gamma_1}{\gamma}\right)}{\gamma_1 (1 - x) \cdot \left(\frac{\gamma_2}{\gamma} - 1\right)}. \quad \ldots (8)$$

Hier bedeutet X den Assoziationsfaktor in reinem Zustande für die assoziierte Komponente; γ, γ_1 und γ_2 — die Oberflächenspannung der Mischung, der ersten (assoziierten) und der zweiten (nichtassoziierten) Komponente und x — den Molenbruch der assoziierten Komponente, berechnet im Hinblick auf einfachstes Molekulargewicht M_1 und M_2.

Die Gleichung (8) kann nur für nahe bei Eins liegende Konzentrationen der assoziierten Komponente verwendet werden, wobei wir annehmen, daß unter diesen Bedingungen der Einfluß der nichtassoziierten Komponente auf den Molekularzustand der assoziierten derart unbedeutend ist, daß letztere in der Lösung dieselbe Größe des Assoziationsfaktors wie in reinem Zustande behält.

In folgender Tabelle ist mittels der Gleichung (8) der Assoziationsfaktor (X) für Aceton bei 18,2° und für Methylalkohol bei 25,2° berechnet[1]).

Tabelle.

Die Beispiele sind von:

N	Autor	Ort
1	W. Whatmough	Ztschr. physikal. Chem. **39**, 129 (1902)
2	N. Yajnik, R. Sharma und M. Bharadwaj	Journ. of the Indian Chem. Soz. **3**, 63 (1926)

Bei 18,2° C.

1. Aceton und Benzol.

$\gamma_1 = 23{,}72 \qquad \gamma_2 = 28{,}94.$

Gewichtskonzentration des zuerstgenannten Stoffes in 100 g Mischung (a)	Molbruch des zuerstgenannten Stoffes (x)	γ	V
90,0	0,9237	24,18	1,42

[1]) Da die Konzentration des Methylalkohols im Äthyljodid in Volumprozenten angegeben ist, benutzten wir beim Übergang zur Gewichtskonzentration folgende spezifischen Gewichte:

für Methylalkohol $d\,{}^{25^0}_{4^0} = 0{,}7870$

für Äthyljodid $d\,{}^{25^0}_{4^0} = 1{,}9245.$

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 111 (1928).

Digitized by Google

Bei 25,2° C.

2. Methylalkohol und Äthyljodid.

$\gamma_1 = 19{,}65$ $\gamma_2 = 30{,}39$.

Gewichtskonzentration des zuerstgenannten Stoffes in 100 g Mischung (a)	Molbruch des zuerstgenannten Stoffes (x)	γ	V
78,63	0,9472	20,75	3,16

Für schwache Konzentrationen der assoziierten Komponente ist die Gleichung (8) nicht anwendbar, da wir noch keine Methode besitzen, isothermisch die veränderliche Größe der Oberflächenspannung für eine assoziierte Flüssigkeit im Zusammenhang mit der Verminderung ihres Assoziationsfaktors in der Lösung beim Übergang von starken zu schwachen Konzentrationen zu berechnen.

Zusammenfassung:

Eine Methode wird angegeben, die die Möglichkeit bietet, über die Größe der Molekularassoziation einer reinen assoziierten Flüssigkeit aus der Oberflächenspannung ihrer konzentrierten Lösungen in nichtassoziierter Flüssigkeit zu schließen.

Die angegebene Berechnungsmethode ist für jene Komponentenpaare anwendbar, die beim Vermischen keine chemische Einwirkung aufeinander ausüben (keine Komplexe bilden).

Charkow, Ukrainisches Institut für angewandte Chemie.

(Eingegangen 22. Januar 1929).

EINE THERMOMETRISCH VERFOLGBARE, MONOMOLEKULARE REAKTION IN WÄSSRIGER LÖSUNG.

Von *W. A. Roth*.

Im Haber-Bande der Biochemischen Zeitschrift[1]) habe ich mit Frl. M. Kobel über Verbrennungs- und Lösungswärmen von frisch im Hochvakuum destilliertem, sicher monomolekularem Dioxyaceton berichtet. Einige merkwürdige physikalisch-chemische Beobachtungen an älteren und an frischen Präparaten dieser wandlungsfähigen und interessanten Substanz möchte ich hier nachtragen. Ich betone, daß ich als Nichtorganiker nicht angeben kann, welches die jeweiligen Umlagerungen sind, die dieser Protens erleidet; nur die Tatsache einer monomolekularen Umlagerung geht aus den folgenden Beobachtungen wohl sicher hervor. Es könnte theoretisch eine Keto-Enol-Umlagerung, aber auch das Wandern eines Sauerstoffatoms sein. Daß außerdem beim Stehen eine Kondensation unter Wasseraustritt stattfindet, ist bekannt. Wir haben sie ebenfalls bemerkt: frisch destillierte Substanz, zu Pastillen gepreßt, die infolge einer Fehlzündung länger in der calorimetrischen Bombe unter trockenem Sauerstoff stand, und Präparate, die mehrere Tage in fest verschlossenen Gläsern lagerten, zeigten glasiges Aussehen und fühlten sich feucht an.

All diese Umsetzungen gehen unter Wärmeentwicklung vor sich, wie aus den gleich zu beschreibenden Lösungsversuchen folgt und wie die in ihrer Größe schwankende, aber stets konstatierte zeitliche Abnahme der Verbrennungswärme ergibt. Daß die bei Zimmertemperatur von selbst verlaufenden Reaktionen exotherm sind, ist ja so gut wie selbstverständlich.

Während ganz frisch destillierte und schnell verbrannte Substanz eine spezifische Verbrennungswärme von 3810,3 ± 0,7 cal gab, fanden sich an älteren, durch Umlagerungen oder Kondensation unscharf definierten Präparaten folgende Verbrennungswärmen:

ein 2 Tage altes Präparat:

3810,4 cal/g, also unverändert,

nach etwa $^1/_2$ Tag:

3803,3 cal/g
3794,3 „ } also deutliche zeitliche Abnahme,

anderes Präparat, 3 Tage alt:

3792,6 cal/g, also deutlich verändert,

$^1/_2$ Tag später 3788,0 cal/g
$^1/_2$ Tag später 3779,7 „ } also weitere zeitliche Abnahme,

anderes Präparat, 9 Tage alt:

3800,1 cal/g, also deutlich verändert,

11 Tage alt 3796,7 cal/g
35 Tage alt 3789,9 „ } also weitere zeitliche Abnahme.

Die maximale Abnahme ist 8 Promille, während die maximale Abweichung bei drei Versuchen mit frischer Substanz nur 0,6 Promille betrug. Ob beim Stehen Kondensation mit Wasseraustritt oder Umlagerung oder beides eingetreten war, konnte nicht konstatiert werden. Daß die Anzahl der Molekeln in der Lösung sinkt, konnte ich an einem nicht ganz frischen Präparat mittels genauer kryoskopischer Versuche (mit Eis im Überschuß und Bestimmung der Menge Lösungsmittel [etwa 150 g]) nachweisen, wo die Erniedrigung jeweils innerhalb mehrerer Minuten bis auf fast 0,0005° konstant war, aber im Verlauf von $1\,^1/_2$ Stunden um 3 % absank. Das Molekulargewicht war statt 90,0 103,0 bis schließlich 106,0, also infolge von Kondensation zu hoch. Die Versuchsfehler bei diesen Messungen waren ganz erheblich kleiner als 3 %. An ganz frischer Substanz hatte Frl. Kobel ein Mol-Gewicht, von 89,5 statt 90,05 gefunden.

Die Unregelmäßigkeit im Absinken der Verbrennungswärme mit der Zeit deutet auf gewisse, wechselnde katalytische Einflüsse hin. Vielleicht

[1]) Bioch. Ztschr. **203**, 159 (1928). Daselbst weitere Literatur.

Digitized by Google

spielen kleine Mengen Alkali aus dem Glase eine Rolle. Eine gewisse Alkaliempfindlichkeit ist nach Analogie mit ähnlichen Verbindungen anzunehmen. Für diese Vermutung spricht auch ein optischer Versuch. Um Lösungen von Dioxyaceten rasch analysieren zu können, bestimmte ich an Lösungen von ganz frisch in Hochvakuum destillierter Substanz den Brechungskoeffizienten mittels des Pulfrichschen Eintauchrefraktometers. Die Verschiebung der Hell-Dunkel-Grenze gegen Wasser war bei allen Lösungen stundenlang konstant, nur in einem Gläschen mit einer in der Konzentration in der Mitte liegenden Lösung sank sie dauernd ab, und zwar im Verlauf von einigen Stunden um fast einen ganzen Teilstrich der Skala, während die Unsicherheit der Einstellung 0,02 bis 0,03 Skalenteile betrug. Erfahrungsgemäß ist die Verschiebung der Grenze gegen Wasser durch mäßige Mengen einer gelösten Substanz eine fast lineare Funktion der Konzentration. Nur der Anfangswert jener Lösung fiel in die Kurve hinein, der Endwert entsprach (scheinbar) einer um ca. 4% verdünnteren Lösung.

$\Delta = 3{,}151 \cdot c - 0{,}0247 \cdot c^2$ (c = g Dioxyaceton in 100 g Wasser).

c	Δ beob.	Δ berechn.	
0,800	2,52	2,505	
8,008	23,65	23,650	Anfangswert
8,008	22,78	—	Endwert, würde c = 7,7 entsprechen.
10,009	29,065	29,065	

Die merkwürdigsten Beobachtungen aber habe ich mit meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Grau, bei der Bestimmung von Lösungswärmen, sowohl an frisch destillierten wie auch an 1 bis 2 Tage alten Präparaten gemacht. Die Substanz löst sich im Wasser leicht, unter erheblicher Wärmebindung: die spezifische Lösungswärme beträgt etwa — 44 cal, die molekulare — 3,98 kcal.

Nach genauer Bestimmung des Ganges (Vorperiode) wurde das im Calorimeterwasser hängende Gläschen mit der Substanz zerbrochen, die Temperatur fiel rasch, denn die Substanz löste sich rapide auf. Bei einem normalen Lösungsversuch tritt wenige Intervalle, nachdem sich alles gelöst hat, ein Minimum und alsbald der regelmäßige Gang der Nachperiode ein. Anders beim Dioxyaceton: die Temperatur steigt nach dem Inlösunggehen und dem Passieren des Minimums erst merklich, dann immer schwächer, um erst nach einigen Intervallen den regelmäßigen Gang zu geben, der nach der Temperaturerniedrigung und der Abkühlungskonstante des Calorimeters zu erwarten war. Die für jedes Calorimeter charakteristische, vom Wasserwert, der thermischen Isolation und etwas von der Rührgeschwindigkeit abhängige Abkühlungskonstante war vorher beim elektrischen Eichen der Apparatur genau bestimmt worden: innerhalb weniger Prozente nach oben oder unten fand sie sich wieder, wenn man die Nachperiode erst nach jener kleinen, regelmäßig abklingenden Erwärmung beginnen ließ.

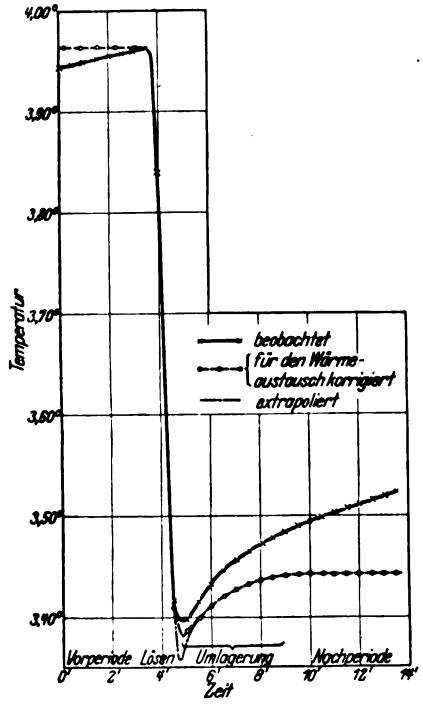


Fig. 1.

Ein ausführliches Zahlenbeispiel und eine Kurve mag das Gesagte illustrieren. Auf der Kurve Fig. 1 sind die zeitlichen Temperaturänderungen, die beobachtet worden sind, als ausgezogene Linie markiert, die für den Wärmeaustausch mit der Umgebung korrigierten Ablesungen, die also in der Vor- und der Nachperiode eine zur Abszissenaxe (Zeit) parallele Linie ergeben, sind gestrichelt gezeichnet. Bemerkt sei, daß mein bestes Thermometer (von C. Richter, Berlin) verwendet wurde, daß 0,0005° ganz sicher schätzen läßt. Abgelesen wurde, wie bei Präzisionsversuchen üblich, genau alle halben Minuten, unter ganz regelmäßigem Rühren und leisem Klopfen des Thermometers.

Beobachtungen:

4,1607 g frisch destilliertes Dioxyaceton in 300,0 g Wasser bei 24,6°

Vorperiode		Hauptperiode vgl. Figur.		Nachperiode	
3,9430°		3,84°		3,4940°	
3,9460		3,416		3,4985	
3,9490		3,397	Minimum!	3,5025	
3,9525	Gang	3,4140		3,5065	Gang
3,9555	+ 0,00298°	3,4310		3,5100	+ 0,00394°
3,9580		3,4445		3,5140	
3,9610		3,4540		3,5180	
3,9635		3,4640		3,5220	
		3,4715			
		3,4775			
		3,4840			
		3,4890			

Digitized by Google

Für den Wärmeaustausch korrigierte Ablesungen:

3,9635°
3,84°
3,409
3,386 Minimum!
3,3990
3,4120
3,4210
3,4265 sekundärer
3,4325 Anstieg
3,4360
3,4380
3,4390
3,4405
3,4410°

Bei den sehr zahlreichen Bestimmungen von Lösungswärmen leicht löslicher Stoffe, die in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, ist mir kein einziger Fall bekannt, wo trotz guter Rührung die Nachperiode erst zehn Intervalle nach dem Minimum einsetzte! Es drängte sich mir daher vom ersten Versuch an die Vermutung einer sekundären, exothermen Reaktion auf. Das so auffallend regelmäßige Abklingen des sekundären Anstieges ließ sofort die Vermutung laut werden, daß eine monomolekulare Umsetzung vorläge. Dies war leicht zu prüfen. Macht man die durchaus plausible Annahme, daß die für den Wärmeaustausch korrigierte Temperatursteigerung der umgelagerten Menge proportional ist, d. h. daß die Umwandlungswärme konstant bleibt, so kann man nach dem zeitlichen Temperaturverlauf leicht entscheiden, ob die Umlagerung monomolekular (Keto-Enol-Umlagerung) oder bimolekular (Polymerisation oder Kondensation) ist. Ist ϑ die Temperatur zur Zeit t, ϑ_∞ die konstante Endtemperatur, so muß im ersten Fall

$$\frac{2 \cdot 303}{t - t_1} \log_{10} \frac{\vartheta_\infty - \vartheta_1}{\vartheta_\infty - \vartheta} = k_I,$$

im zweiten Fall muß

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta}{t - t_1} \frac{1}{(\vartheta_\infty - \vartheta_1)(\vartheta_\infty - \vartheta)} = k_{II}$$

innerhalb der (nicht ganz kleinen) Versuchsfehler konstant sein. Es handelt sich, wie man sieht, um Temperaturänderungen pro Ableseintervall von höchstens 0,013°, die schließlich auf 0,0005° absinken. Konstanten habe ich nur berechnet, solange $\vartheta_\infty - \vartheta \geqq 0{,}0015°$ ist.

t	ϑ korr.	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	3,3990°	0,0420°	—	—
2	3,4120	0,0290	0,37	11
3	3,4210	0,0200	0,37	13
4	3,4265	0,0145	0,35	15
5	3,4325	0,0085	0,40	24
6	3,4360	0,0050	0,43	35
7	3,4380	0,0030	0,44	52
8	3,4390	0,0020	0,44	68
∞	3,4410	0	—	—

Wahrscheinlichstes (gewertetes) Mittel von $k_I = 0{,}38$.

Andere Versuchsreihen mit weniger, aber ebenfalls frisch destillierter Substanz ergaben:

1,9875 g in 300,0 g Wasser bei 24,3°

t	ϑ korr.	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	3,3625°	0,0090°	—	—
2	3,3655	0,0060	0,43	55
3	3,3680	0,0030	0,47	87
4	3,3695	0,0020	0,50	130
5	3,3705	0,0010	0,55	220
∞	3,3715	0	—	—

Wahrscheinlichstes (gewertetes Mittel) von $k_I = 0{,}46$.

1,1310 g in 300,0 g Wasser bei 24,9°

t	ϑ korr.	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	3,9755°	0,0085°	—	—
2	3,9790	0,0050	0,53	82
3	3,9810	0,0030	0,52	108
4	3,9825	0,0015	0,58	183
∞	3,9840	0	—	—

Wahrscheinlichstes (gewertetes) Mittel von $k_I = 0{,}53$.

In diesen beiden Versuchen steigt zwar k_I etwas stärker an als beim ersten Versuch, bleibt aber stets von der gleichen Größenordnung: in einem Ableseintervall $= 1/2$ Minute setzt sich 40 bis 50% der noch nicht umgewandelten Substanz um. Eine so schnell verlaufende Reaktion ist natürlich nur innerhalb weniger Intervalle faßbar. Aus dem Ansteigen von k_{II} auf den 2- bis 6fachen Wert innerhalb weniger Intervalle geht deutlich hervor, daß die sofort nach dem Auflösen einsetzende Reaktion auf keinen Fall bimolekular (Polymerisation oder Kondensation) ist. Solche scheinen aber später einzusetzen (vgl. den kryoskopischen und optischen Versuch).

Beobachtungen an etwas älteren Präparaten (Herr Dr. Grau), wobei als Lösungsmittel teils Wasser, teils aus bestimmten Gründen physiologische Kochsalzlösung benutzt wurde, z. T. auch bei etwas höherer Temperatur gearbeitet wurde, ergaben ganz dasselbe: eine sicher monomolekulare Umsetzung.

Drei markante Beispiele seien kürzer angeführt:

1. Präparat knapp einen Tag alt. 4,096 g in 330 cm³ physiologischer Kochsalz-Lösung bei 26,6° gelöst.

t	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	0,0440°	—	—
2	0,0335	0,27	7,1
3	0,0245	0,29	9,0
4	0,0185	0,29	10
5	0,0135	0,29	13
6	0,0095	0,30	17
7	0,0065	0,32	22
8	0,0045	0,33	29
9	0,0030	0,33	39
10	0,0020	0,34	53
∞	0	—	—

Gewertetes Mittel $k_I = 0{,}29$.

Digitized by Google

2. Präparat $1^1/_2$ Tage alt. 4,769 g in 300 cm³ Wasser gelöst. $t = 23{,}3^0$

t	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	0,0460°	—	—
2	0,0355	0,26	6,4
3	0,0265	0,27	8,0
4	0,0195	0,28	10
5	0,0145	0,29	12
6	0,0100	0,30	16
7	0,0065	0,32	22
8	0,0040	0,35	33
9	0,0025	0,36	47
∞	0	—	—

Gewertetes Mittel von $k_I = 0{,}28$.

3. Präparat 1 Tag alt. 4,591 g in 329,4 g Wasser bei 24,7° gelöst.

t	$\vartheta_\infty - \vartheta$	k_I	k_{II}
1	0,0565°	—	—
2	0,0415	0,31	6,4
3	0,0290	0,33	8,4
4	0,0220	0,31	9,2
5	0,0155	0,32	12
6	0,0105	0,34	14
7	0,0070	0,35	21
8	0,0050	0,35	26
9	0,0035	0,35	34
10	0,0020	0,37	53
∞	0	—	—

Gewertetes Mittel von $k_I = 0{,}33$.

An einem 4 Tage alten Präparat war keine sekundäre Temperatursteigerung mehr festzustellen. Folgende Tabelle gibt die Resultate von 7 guten Versuchsreihen:

Lösungsmittel	Temperatur	k_I	Präparat	Zahl der Intervalle
Wasser	24,9°	0,53	ganz frisch	3
„	24,3	0,46	„ „	4
„	24,6	0,38	„ „	7
0,9 %ige NaCl-Lösung	26,9	0,52	knapp 1 Tag alt	3
	26,6	0,29	„ 1 „ „	9
Wasser	23,3	0,28	1 bis $1^1/_2$ Tag alt	8
„	24,7	0,33	1 „ $1^1/_2$ „ „	9
„	25,0	0,27	1 „ $1^1/_2$ „ „	9

Mit dem Alter des Präparates scheint die Umwandlungsgeschwindigkeit abzunehmen, nach einigen Tagen ist keine sekundäre Reaktion mehr festzustellen. Dem entspricht, daß die Umwandlungswärme nicht sicher zu bestimmen und nicht konstant ist. Der größte Wert, der sich ergibt, ist etwa 4,8 cal/g, 0,43 kcal pro Mol.

So weit ich die Literatur kenne, ist diese Umlagerung in Lösung die erste, die mit dem einfachen Mittel eines genauen Beckmann-Thermometers verfolgt und als monomolekular festgestellt werden konnte.

Zusammenfassung.

Die einfache Ketotriose Dioxyaceton erleidet beim Lagern und beim Lösen Umwandlungen, von denen die sofort nach dem In-Lösunggehen eintretende als sicher monomolekular erwiesen wird. Die Umlagerung geht sehr rasch vor sich: bei frisch destillierten Präparaten bis 50 % in einer halben Minute; bei älteren Präparaten langsamer, etwa 30 % pro halbe Minute. Der Verlauf der Reaktion läßt sich sehr bequem thermometrisch verfolgen. Die Umlagerungswärme ist etwa + 0,43 kcal pro Mol. — Die beim Lagern stattfindenden exothermen Reaktionen machen sich in einem zeitlichen Abfall der Verbrennungswärme geltend. Der zeitliche Abfall ist unregelmäßig, so daß an katalytische Beeinflussung (durch Spuren Alkali aus dem Glase?) gedacht werden kann. Für diese Erklärung spricht ein einzelner optischer Befund: rasche Änderung des Brechungsexponenten einer frisch hergestellten Lösung.

Herrn Prof. Dr. Neuberg und Frl. Dr. M. Kobel danke ich für die Bereitstellung und Reinigung der kostbaren Substanz, Herrn Dr. Grau für die Unterstützung bei der Messung der Reaktionskonstanten.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Phys.-chem. Institut.

(Eingegangen 23. Januar 1929.)

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON CHLOR AUF EISENOXYDE.

Von *Walther Kangro* und *Rudolf Flügge*.

Die Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde ist bisher wenig untersucht worden, hauptsächlich wohl darum, weil ziemlich allgemein angenommen wurde, daß Eisenoxyde von Chlor überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Maße angegriffen werden. So gibt Davy[1]) an, daß Fe_2O_3 mit Chlor bei heller Rotglut nicht reagiert, während Fe_3O_4 schon bei niedrigeren Temperaturen zersetzt werden soll. Im Gegensatz hierzu findet R. Weber[2]) bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor auf Oxyde, daß sich Fe_2O_3 bei Rotglut mit Chlor merklich, wenn auch zu einem sehr geringen Bruchteile umsetzt. In neuerer Zeit scheinen die Versuche von Weber übersehen worden zu sein, da sich in der Literatur wiederholt die Angabe findet, daß Chlor auf Eisenoxyd nicht einwirkt[1]). Als Bestätigung dieser Ansicht wird vielfach die Tatsache angeführt, daß die Fe_3O_4-Anoden bei der Elektrolyse von Chloridlösungen selbst von Chlor in statu nascendi nicht angegriffen werden.

[1]) Davy, Phil. Trans. **101**, 25 (1811), Gmelin 8. Aufl. Bd. Chlor, S. 75.

[2]) Weber, Pogg. Ann. **112**, 621 (1861).

[1]) Z. B.: Abegg, Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, **4**, Teil 2, S. 102.

Digitized by Google

Diese Widerstandsfähigkeit der Eisenoxyde gegen Chlor erscheint jedoch recht unwahrscheinlich. Besonders bei höheren Temperaturen muß, wie die Wärmetönung der Reaktion

$$2\,Fe_2O_3 + 6\,Cl_2 = 4\,FeCl_3 + 3\,O_2$$

lehrt, ein merklicher Umsatz eintreten.

Die Wärmetönung der Reaktion läßt sich allerdings nur schätzen, da die Verdampfungswärme des $FeCl_3$ zu dampfförmigem $(FeCl_3)_2$ und die Dissoziationswärme des $(FeCl_3)_2$ unbekannt sind. Die Verdampfungswärme ergibt sich aus der Troutonschen Regel zu rund 12 kcal. Die Dissoziationswärme läßt sich nach der Nernstschen Näherungsformel aus dem Dissoziationsgrad berechnen. Aus Dampfdichtebestimmungen, die H. Biltz[1]) im Victor Meyerschen Apparat ausgeführt hat, ergibt sich der Dissoziationsgrad von $(FeCl_3)_2$ bei 518° zu etwa 34%. Daraus erhält man für die Dissoziationswärme rund 25 kcal. Die Bildungswärme von Fe_2O_3 aus den Elementen ist mit großer Genauigkeit von W. A. Roth und O. Döpke[2]) zu 197,4 kcal. bestimmt worden. Für die Bildungswärme des $FeCl_3$ aus den Elementen gibt J. Thomsen[3]) 96,04 kcal. an. Aus diesen Zahlen läßt sich nunmehr die Wärmetönung der Reaktion berechnen: Man erhält:

$$2\,Fe_2O_3 + 6\,Cl_2 = 4\,(FeCl_3)_{Dampf} + 3\,O_2 - 85\text{ kcal}.$$

Trotz einiger Unsicherheit ergibt diese Schätzung jedoch mit Bestimmtheit, daß die Reaktion stark endotherm ist, und das bedeutet ja, daß sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur stark nach der Seite der $FeCl_3$-Bildung verschieben muß.

Aus der Wärmetönung läßt sich die Lage des Gleichgewichts nach der vereinfachten Nernstschen Näherungsformel ungefähr berechnen. Eine genauere Rechnungsweise wäre in Anbetracht der Unsicherheit in der Wärmetönung und in Ermanglung der Kenntnis der spezifischen Wärmen und der chemischen Konstanten des $FeCl_3$ zwecklos. Nimmt man für die chemische Konstante den Wert 3 an, der übrigens auch bei der angenäherten Berechnung der Dissoziationswärme von $(FeCl_3)_2$ verwandt wurde, so erhält man für die Gleichgewichtskonstante K die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte. Die Partialdrucke des $FeCl_3$-Dampfes im Gleichgewicht — p_{FeCl_3} — sind aus den K-Werten für den Fall berechnet worden, daß der Cl_2-Druck im Gleichgewicht 1 at beträgt.

t°	K	p_{FeCl_3} in at
327°	$7{,}9\cdot10^{-24}$	$4{,}4\cdot10^{-4}$
527°	$7{,}9\cdot10^{-16}$	$6{,}1\cdot10^{-3}$
727°	$5{,}0\cdot10^{-11}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$
927°	$7{,}9\cdot10^{-9}$	$8{,}6\cdot10^{-2}$
1127°	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-1}$
1327°	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}3\cdot10^{-1}$

[1]) H. Biltz, Ber. 21, 2771 (1888).
[2]) O. Döpke, Diss. Braunschweig 1928.
[3]) J. Thomsen, Therm. Unters., 3, S. 293.

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß der Angriff von Chlor auf Eisenoxyd bei nicht zu hohen Temperaturen merklich werden muß. Entfernt man das $FeCl_3$ dauernd aus dem Gleichgewicht, indem man in strömendem Chlor arbeitet, so muß sich das Fe_2O_3 schon bei mäßigen Temperaturen — bei etwa 700° bis 900° — in kurzer Zeit quantitativ in $FeCl_3$ überführen lassen.

Auf Grund dieser Betrachtungen stellte der eine von uns bereits vor einigen Jahren Vorversuche über die Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde an und fand, daß in strömendem Chlor schon bei mäßiger Rotglut eine merkliche Umsetzung stattfindet[1]). Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der eingehenden Untersuchung der Reaktion.

Apparatur.

Die Apparatur, deren wir uns bedienten, war außerordentlich einfach. Ein Silicarohr, das sich in einem elektrischen Ofen befindet, nimmt ein Porzellanschiffchen mit dem Oxyd auf. Das Chlor wird einer Bombe entnommen und gelangt über einen Strömungsmesser und zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure in das Reaktionsrohr. Das gebildete Eisenchlorid kondensiert sich in dem aus dem Ofen herausragenden Teil des Silicarohrs oder in einem daran anschließenden Glasrohr. Etwa weiter mitgerissenes Eisenchlorid wird in einer Waschflasche mit Wasser zurückgehalten. Die aus dem Ofen entweichenden Reaktionsgase — Chlor und Sauerstoff — gelangen in eine geschlossene Flasche mit 2 n Natronlauge, in der das Chlor absorbiert wird, während sich der Sauerstoff über der Natronlauge ansammelt und gleichzeitig das entsprechende Volumen Natronlauge durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Rohr nach außen verdrängt. Die verdrängte Natronlauge wird in einem Meßzylinder aufgefangen und ergibt so direkt die entwickelte Menge Sauerstoff. Der Strömungsmesser wurde mit Chlor geeicht. Das Chlor war von Kahlbaum bezogen und enthielt weniger als 1 Promille Fremdgas. Nachweisbare Mengen Feuchtigkeit waren darin nicht enthalten. Die Temperatur wurde mit einem Nickel-Chromnickel-Thermoelement gemessen, das mit den Schmelzpunkten von Zink, Antimon, Natriumchlorid und Gold geeicht worden war. Die Ofentemperatur schwankte während eines Versuches um höchstens ±10°.

Ergebnisse.

Die umgesetzte Eisenmenge hängt, wie oben auseinandergesetzt, sowohl von der angewandten Temperatur, wie auch von der Strömungsgeschwin-

[1]) Herrn Dr. G. Löwenberg, der mir in liebenswürdiger Weise sein Laboratorium zur Verfügung stellte, und Herrn Dr. E. Berliner, der mir bei den Versuchen in uneigennütziger Weise behilflich war, sei auch an dieser Stelle aufrichtigster Dank gesagt. W. K.

Digitized by Google

digkeit des Chlors ab. Es wurde daher zunächst der Einfluß dieser beiden Faktoren auf den Umsatz untersucht.

Der Einfluß der Temperatur ergibt sich ja bereits aus der oben durchgeführten angenäherten Berechnung des Gleichgewichts. In Übereinstimmung hiermit ergeben die Versuche, daß der Angriff auf Fe_2O_3 bei etwa 600° gut merklich wird. Die Versuche wurden mit synthetischem Fe_2O_3 angestellt, das durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Ammoniak und Glühen des Hydroxyds bei etwa 1000° hergestellt war. In der folgenden Tabelle sind die Verluste an Fe_2O_3 in Prozenten der angewandten Menge (stets 5 g) bei den verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Die Dauer der Versuche betrug eine Stunde, die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors 12,6 l in der Stunde:

t°	600°	700°	800°	900°	1000°
Verlust in %	0,9	14,2	29,6	60,2	75,8

Diese Zahlen tragen nur orientierenden Charakter. Sie sollen lediglich einen Überblick über den Temperatureinfluß geben. Eine präzisere Aussage über die Umsatzgeschwindigkeit ist in ihnen nicht enthalten, da diese von vielen Faktoren abhängt, so von der Korngröße und Oberfläche des Präparats und vor allem von der Strömungsgeschwindigkeit des Chlors.

Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Chlors ist aus der folgenden Versuchsreihe ersichtlich. Die Versuche wurden wieder mit synthetischem Fe_2O_3 ausgeführt, die Versuchsdauer betrug eine Stunde, die Temperatur 900°. Die Zahlen geben die Verluste in Prozenten der eingewogenen Menge Oxyd:

Strömungsgeschwind. l/st.	1,5	4,5	12,6	20,4
Verlust in %	14,0	29,6	60,2	70,0

Auch diese Zahlen sollen nur qualitativ den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit dartun.

Nachdem die Einwirkung von Chlor auf reines Fe_2O_3 durch diese Versuche qualitativ festgestellt worden war, erschien es von Interesse, auch den Angriff des Chlors auf Eisenerze zu untersuchen und dabei im Hinblick auf die später zu erwähnenden technischen Anwendungsmöglichkeiten auch das Verhalten der übrigen Bestandteile der Erze gegenüber Chlor festzustellen. Untersucht wurden: Magnetit aus Gellivara, Hämatit, rote Minette (kalkhaltig), gelbe Minette (kieselig), Raseneisenerz, Ilseder Bohnerz, Oolitherz aus Salzgitter (Haverlahwiese), Eisenspat, Vivianit (Eisenphosphat), Chamosit (Eisenmagnesiumsilicat) aus Schmiedefeld in Thüringen, Pyrit aus Chalkis. Die Versuche wurden meist bei 900° ausgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Chlors betrug bei allen Versuchen 12,6 l in der Stunde. Die Dauer der Einwirkung war bei den verschiedenen Mineralien verschieden. Die Versuche wurden stets so lange fortgesetzt, bis die in der Zeiteinheit entbundene Sauerstoffmenge auf einen bestimmten, willkürlich gewählten Wert abgeklungen war, bei dem die Umsetzung erfahrungsgemäß nahezu beendet war. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt:

Auch diese Zahlen sollen nur einen Überblick über die Aufschließbarkeit der einzelnen Erze

Erz	Versuchsdauer in Minuten	Temperatur	Prozent Eisen im Erz	Prozent Eisen im Rückstand	Ausbeute an Eisen in %	Bemerkungen
Magnetit	270	1000°	71,3	0,4	99,4	
Hämatit	210	1000°	69,5	0,0	100,0	Im Rückstand mit $K_4Fe(CN)_6$ kein Fe nachzuweisen. Erzstruktur blieb erhalten.
Hämatit	420	800°	69,5	8,3	88,1	
Minette rot	120	1000°	49,2	0,6	98,8	Im Destillat kein P nachweisbar. Erzstruktur blieb erhalten.
Minette gelb	150	900°	8,7	0,1	88,5	Ausgesucht Fe-armes Stück.
Raseneisenerz	120	900°	47,2	1,3	97,3	
Ilseder Bohnerz	120	900°	29,5	0,7	97,5	Dekrepitiert. Vorher geglüht
Ilseder Bohnerz	180	900°	51,6	1,3	97,5	
Oolitherz	165	900°	43,6	0,7	98,4	
Oolitherz Konzentrat	180	900°	51,0	0,1	99,8	Erzstruktur blieb erhalten.
Eisenspat	120	900°	36,0	5,6	84,3	Dekrepitiert. Vorher geglüht.
Vivianit	120	900°	27,7	0,9	96,7	Im Destillat kein P nachweisbar.
Chamosit	210	900°	36,5	2,1	94,2	Erzstruktur blieb erhalten.
Pyrit	30	900°	46,3	0,0	100,0	Im Destillat $FeCl_3$ und S_2Cl_2

Digitized by Google

geben. Sie zeigen deutlich, daß alle untersuchten Eisenerze im Temperaturgebiet von 800° bis 1000° durch Chlor aufgeschlossen werden. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß alle diese Erze auch quantitativ aufschließbar sind. Wenn die Ausbeute in den vorliegenden Versuchen öfters niedriger als 100% ist, so liegt das lediglich an der nicht genügend langen Dauer der betreffenden Versuche. Durch längere Dauer oder höhere Temperatur oder größere Strömungsgeschwindigkeit des Chlors wäre leicht quantitativer Umsatz zu erzielen. Die chemische Bindung, aus der heraus das Eisen entfernt werden muß, spielt für die Angreifbarkeit keine wesentliche Rolle. Ob das Eisen als Fe_2O_3, als Fe_3O_4, als Hydroxydverbindung, als Phosphat, Sulfid oder selbst als Silicat[1]) vorliegt, in allen Fällen ist der Angriff von der gleichen Größenordnung. Einen größeren Einfluß scheint die Dichtigkeit des Gefüges zu haben. So lassen sich die besonders dichten Erze Magnetit, Hämatit und Chamosit merklich schwerer aufschließen als die übrigen.

Das Chlor greift das Erz nicht nur an der Oberfläche der Erzstücke an. Es dringt vielmehr in die Tiefe der Stücke ein, das Eisen auch aus den tiefsten Schichten auslaugend. Es läßt sich dieses daraus entnehmen, daß die Struktur und Korngröße der angewandten Erzstücke während des Röstens in den meisten Fällen erhalten bleibt. Besonders schön war das am Hämatit zu beobachten: das etwa 0,5 cm hohe und breite und etwa 2 cm lange Erzstück zeigte vor dem Versuch die bekannte strahlig-fasrige Struktur der Bruchflächen. Nach dem Versuche war das Erzstück noch vollkommen erhalten. Die Farbe war schneeweiß, die strahlig-fasrigen Bruchflächen waren ebenfalls vollkommen unverändert. Dabei war in diesem Falle das Eisen so restlos aus dem Erz entfernt worden, daß der Rückstand selbst nach längerem Kochen mit konz. Salzsäure mit $K_4Fe(CN)_6$ keine Reaktion auf Eisen mehr gab.

Entsprechend dieser „auslaugenden" Wirkung des Chlors, ist der Gesamtgehalt an Eisen im Erz für die Aufschließbarkeit nicht von Bedeutung. So wurde ein absichtlich herausgesuchtes sehr eisenarmes Stück einer gelben Minette ebenso weitgehend (bis auf 0,1% Fe im Rückstande) ausgelaugt, wie z. B. das 50% Fe enthaltende Oolitherzkonzentrat.

Die üblichen Beimengungen der Eisenerze werden bei den vorliegenden Temperaturen von Chlor nicht angegriffen oder nicht in flüchtige Chlorverbindungen übergeführt. So ließ sich im Destillat in keinem der untersuchten Fälle Phosphor nachweisen, selbst nicht bei dem Versuche mit dem Vivianit, dem Eisen(III)orthophosphat. Calcium bleibt ebenfalls im Rückstande, und zwar liegt es dort entweder als $CaCl_2$ oder als Phosphat oder Silicat vor. SiO_2 und Al_2O_3 werden nicht merklich verändert, Schwefel, sofern er als Sulfat vorliegt, auch nicht. Dagegen wird der Sulfid-Schwefel des Pyrit vollständig in S_2Cl_2 umgewandelt, das natürlich mit dem $FeCl_3$ überdestilliert, aber von diesem durch seine weit größere Flüchtigkeit getrennt werden kann.

Diese Bemerkungen beziehen sich allerdings nur auf diejenigen Verbindungen der angeführten Elemente, die als Begleiter der Eisenerze auftreten. Daß die reinen Oxyde der meisten Metalle bei genügend hoher Temperatur von Chlor angegriffen werden, ist bekannt[1]). Es sind jedoch in neuerer Zeit hierüber nur vereinzelte Untersuchungen angestellt worden, z. B. am MgO [2]). Eine nähere Untersuchung des Verhaltens der Metalloxyde und einiger anderer Oxyde der 2., 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems ist im hiesigen Institut z. Zt. im Gange. Die quantitative Bestimmung der Gleichgewichte Eisenoxyd—Chlor und Eisenoxyd—Chlorwasserstoff haben wir in Angriff genommen.

Anwendungsmöglichkeiten.

Der überraschend leichte und quantitative Aufschluß der wichtigsten Eisenerze durch Chlor bei erhöhter Temperatur läßt diese Reaktion zur direkten Gewinnung von Eisen aus seinen Erzen geeignet erscheinen. Das Problem der Verbesserung der Eisengewinnung rückt ja immer mehr in den Vordergrund des Interesses, und das um so mehr, je mehr die Kohle im Werte steigt und für chemische Prozesse verwendbar oder gar unentbehrlich wird. Wohl sind in neuester Zeit erfolgreiche Versuche mit Verfahren angestellt worden, die den Kohleverbrauch herabsetzen und die ein reineres Produkt liefern, als der Hochofen. Es sei hier nur an die Verfahren von Edwin — A. S. Norsk Staal, Wiberg, Hornsey — Granular Iron Co., und an das Carbonylverfahren der I.G. Farbenindustrie A.G. erinnert. Aber auch diese neuesten Verfahren beruhen im Grunde doch wieder auf der klassischen Reaktion, der Reduktion der Erze mit Kohle resp. Kohlenstoffverbindungen. Eine wirkliche Lösung des Problems der Eisengewinnung bringen sie daher nicht. Eine solche kann nur erreicht werden, wenn man der Eisengewinnung eine ganz neue chemische Reaktion zugrunde legt. Nun wird eine direkte Reduktion des Eisens im Erz überhaupt stets Bedenken begegnen, da es sich hierbei kaum vermeiden läßt, daß auch die unerwünschten Beimengungen — die Phosphor-, die Siliciumverbindungen usw. — mit reduziert werden und ins Eisen gelangen. Es liegt daher der Gedanke nahe, das Eisen aus

[1]) Die von v. Wartenberg, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **142**, 335 (1925), gefundene Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyd in Porzellanen dürfte auch unter Sauerstoffabgabe erfolgen, obgleich ein anderes Reaktionsschema angenommen wird.

[1]) Gmelin (l. c.).

[2]) Moldenhauer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **51**, 372 (1926); auch Gmelin, 8. Aufl., Bd. Chlor, S. 16.

Digitized by Google

dem Erz zunächst mit Hilfe einer dem Eisen spezifischen Reaktion in Form einer Verbindung abzutrennen, die leichter reduzierbar, wo möglich elektrolysierbar wäre. Von großem Vorteil wäre es ferner, wenn das Agens, mit dem das Eisen aus dem Erz extrahiert wird, bei einer nachfolgenden Elektrolyse direkt wiedergewonnen würde, d. h. anodisch entwickelt werden würde. Es kommt als Agens für diesen günstigsten Fall daher nur ein Halogen in Frage oder, vom technischen Gesichtspunkte aus, nur das Chlor.

Diese Erwägungen führen zwangläufig zu dem folgenden Verfahren zur Eisengewinnung:

Das Eisenerz wird bei etwa 700° bis 900° mit Chlor ausgelaugt, wobei alles Eisen als Eisenchlorid überdestilliert. Das so gewonnene Eisenchlorid wird in Wasser gelöst und elektrolysiert. Anodisch entweicht das gesamte Chlor, während sich kathodisch Eisen in beliebiger, am besten fein verteilter Form abscheidet. Dieses elektrolytisch gewonnene Eisen wird im Elektroofen umgeschmolzen, wobei durch entsprechende Zusätze jede gewünschte Stahlsorte erzeugt werden kann.

Das hier vorgeschlagene Verfahren wird also in drei Abschnitten durchgeführt, von denen nur der erste, die Röstung mit Chlor, neu ist, während die Elektrolyse und das Umschmelzen im Elektroofen technisch bereits in großem Maßstabe ausgeführt werden. Die Stoffbilanz ist denkbar günstig: das Eisen wird dem Erz quantitativ entzogen, das Chlor vollführt einen vollständigen Kreislauf, irgendwelche andre Rückstände, als die in den Erzen vorhandenen Gangarten, treten nicht auf. Dann ist das Verfahren auch auf beliebig arme Erze anwendbar, da das Eisen auch aus diesen bei relativ niedriger Temperatur quantitativ gewonnen werden kann. Vor allem aber arbeitet das Verfahren gänzlich ohne Kohle. Es ist, soviel uns bekannt, das erste Verfahren zur Eisengewinnung, das auf rein elektrochemischem Wege durchgeführt wird.

Auch im einzelnen scheint das vorgeschlagene Verfahren Vorzüge aufzuweisen. Der Röstprozeß dient nicht nur dem Aufschluß der Erze, sondern auch zur Trennung des Eisens von den schädlichen Bestandteilen der Erze. So bleibt der Phosphor beim Rösten, wie oben gezeigt, vollständig im Rückstande zurück. Der Schwefel bleibt, sofern er als Sulfat vorliegt, zurück; sofern er als Sulfid vorliegt, geht er als Schwefelchlorür oder, falls oxydisches Erz und daher Sauerstoff zugegen ist, als Schwefeldioxyd über. In allen Fällen läßt er sich jedoch auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit der Verbindungen vom Eisenchlorid trennen. Das gleiche gilt vom Arsen, Antimon, Zinn und Blei, deren Chloride ja wesentlich flüchtiger sind, als das Eisenchlorid. Sehr günstig ist es, daß die einfachsten Baustoffe, wie Quarzsand, Tonerde oder Ton bei den in Frage kommenden Temperaturen von Chlor nicht angegriffen werden. Es besteht daher keine Schwierigkeit in Hinsicht auf das Ofenmaterial. Eine Zerkleinerung der Erze vor dem Rösten wird nicht nötig sein, da die oben beschriebene „auslaugende" Wirkung des Chlors das Eisen selbst aus dem Innern großer Brocken zu verflüchtigen gestattet. Die Heizung des Röstgutes erfolgt am besten durch das Reaktionsgas, das Chlor selbst, indem genügend hoch erhitztes Chlor in den Röstofen eingeführt wird. Werden grubenfeuchte oder sonst wasserhaltige Erze verhüttet, so kann dem Chlor noch eine bestimmte Menge Chlorwasserstoffgas zugesetzt werden, um das Deakon-Gleichgewicht, resp. das Eisenchlorid-Wasserdampf-Gleichgewicht in der Gasphase so zu beeinflußen, daß sich möglichst wenig Chlor, resp. Eisenchlorid mit dem Wasserdampf umsetzt. Im übrigen wird eine geringe Menge Wasserdampf für den Ablauf der Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit förderlich, wenn nicht unerläßlich sein.

Der zweite Abschnitt des Prozesses, die Elektrolyse der Eisenchloridlösung ist, wie bereits erwähnt, ein in der Technik in großem Maßstabe ausgeführtes Verfahren. Es erübrigt sich daher, näher darauf einzugehen. Es sei nur auf die folgenden, prinzipiell wichtigen Punkte hingewiesen. Die notwendige Reduktion des Eisen(III)chlorids zu Eisen(II)chlorid kann statt auf elektrischem Wege auch vorher mit Hilfe von Eisen, Schrott oder dgl. vorgenommen werden. Das übliche Produkt der Eisenelektrolyse, das „Elektrolyteisen", hat ja bekanntermaßen wenig erfreuliche Eigenschaften. Es wird in dem vorliegenden Verfahren daher bewußt auf die Darstellung von „Elektrolyteisen" verzichtet und das Eisen durch passende Wahl der Stromdichte, der Temperatur und evtl. durch Zusätze in möglichst lockerer Form — Schlamm, Flitter usw. — als Zwischenprodukt abgeschieden. Eine Temperatursteigerung des Bades kann übrigens leicht dadurch herbeigeführt werden, daß man die sehr große Lösungswärme des wasserfreien $FeCl_3$ ausnutzt. Als Elektroden kommen die üblichen Materialien in Frage, für die Anode Graphit, Kohle oder Magnetit, für die Kathode Eisen, am günstigsten in Form eines laufenden Bandes oder einer anderen bewegten Elektrode, die das abgeschiedene Zwischenprodukt laufend aus der Lösung entfernt. Die Verarmung der Lösung an Eisen- und Chlorionen läßt sich durch dauernde Zufuhr von frischer Lösung in Kathoden- und Anodenraum vermeiden.

Im dritten Abschnitt des Verfahrens wird das elektolytisch gewonnene Zwischenprodukt im Elektroofen raffiniert. Hierbei ist der Wasserstoffgehalt des Eisens von Bedeutung, indem er einen zu starken Abbrand des Eisens verhindert und wohl auch etwa durch Rosten gebildetes Eisenoxyd reduziert. Das im Elektroofen erschmolzene Eisen ist sehr rein. Wenn im Induktionsofen gearbeitet wird, dürften sich im Eisen höchstens Spuren von

Digitized by Google

Oxyd vorfinden. Durch passende Zusätze läßt sich daher jede gewünschte Stahlsorte synthetisch aufbauen.

Es sei noch erwähnt, daß das Verfahren auch auf beliebige Eisen enthaltene Materialien angewandt werden kann. So kann es z. B. zur Aufarbeitung von Pyritabbränden, von Rotschlamm und anderen Rückständen dienen, wobei außer Eisen noch wertvolle Nebenprodukte gewonnen werden. Die im Rückstande bleibenden Phosphorverbindungen lassen sich auf Phosphordünger verarbeiten. Im übrigen kann der Chlorierungsprozeß auch zum Enteisenen von Mineralien und anderen Stoffen dienen, die Eisen oder Eisenverbindungen als Beimengungen enthalten.

Zusammenfassung.

Eine Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde wurde in neuerer Zeit nicht für möglich gehalten.

Aus theoretischen Erwägungen ergibt es sich jedoch, daß eine solche Einwirkung bei höheren Temperaturen eintreten muß.

Versuche mit strömendem Chlor ergeben, daß die Reaktion mit reinem Fe_2O_3 bei etwa 700° merklich wird und bei etwa 900° bereits lebhaft vonstatten geht.

Auch sämtliche Arten von oxydischen Eisenerzen werden von Chlor oberhalb 700° merklich angegriffen. Bei 900° bis 1000° läßt sich das Eisen aus den Erzen mit strömendem Chlor in kurzer Zeit quantitativ auslaugen. Das gleiche gilt auch für die wichtigsten nichtoxydischen Erze.

Auf Grund dieser Reaktion läßt sich ein Verfahren zur Eisengewinnung ohne Anwendung von Kohle angeben. Die einzelnen Abschnitte dieses Verfahrens werden diskutiert.

Braunschweig, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule, Januar 1929.

(Eingegangen 28. Januar 1929.)

ÜBER EINE BRAUNSTEIN-SALMIAK-REAKTION.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma H. A. Bumke G. m. b. H., Berlin.)

Von *C. Drotschmann.*

Die chemischen Vorgänge in der positiven Elektrode des Leclanché-Elementes sind in vieler Beziehung noch ungeklärt. Zwar sind Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Materialien wie Kunstbraunstein, Ruß, Luftsauerstoff, Bleisuperoxyd u. a. auf die Leistung und Lagerfähigkeit der Elemente mehrfach veröffentlicht[1]) worden, ohne daß bisher auf den Reaktionsmechanismus selbst eingegangen wurde. Besonders ist die Verwendungsmöglichkeit von Kunstbraunstein in salmiakhaltigen Elementen Gegenstand häufiger Erörterungen gewesen, die jedoch zu keinem abschließenden Ergebnis geführt haben. So soll Kunstbraunstein mit Salmiaklösungen eine Verbindung[2]) bilden, die ihn in kurzer Zeit unwirksam und zur Depolarisation in salmiakhaltigen Elementen ungeeignet macht. Die erwähnte Verbindung wird in dem DRP. nicht beschrieben. Nach Ansichten von K. Arndt[3]) vertragen sich zwar alle Kunstbraunstein-Arten mit Chlormagnesium-Lösung, aber nur einige mit Salmiaklösung

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sollen zu einer Klärung der Vorgänge in der pos. Elektrode der Leclanché Elemente beitragen. Bereits in früheren Arbeiten[4]) habe ich die Wahrscheinlichkeit einer Braunstein-Salmiak-Reaktion erörtert, deren Verlauf von der Aktivität des jeweils verwendeten Braunsteins abhängig sein muß.

Für die Untersuchungen war es erforderlich, eine Methode aufzufinden, die mit hinreichender Genauigkeit die Aktivität eines Braunsteins festzustellen gestattet. Nach verschiedenen Versuchen benutzte ich folgendes Verfahren:

0,1 g des gemahlenen Braunsteins werden in einem Reagenzglas mit 5 cm³ Oxalsäurelösung, enthaltend 3 g krist. Oxalsäure und 3 cm³ Schwefelsäure in 100 cm³ Flüssigkeit übergossen und die Heftigkeit der Reaktion bzw. die Schaumhöhe mit einem Standard-Braunstein verglichen. Bei der Untersuchung von Naturbraunstein empfiehlt es sich, die Reaktion in einem Wasserbad ablaufen zu lassen, indem auch die Oxalsäurelösung bis zu gleichbleibender Temperatur vorgewärmt ist.

Ich untersuchte zunächst die verschiedenen auf dem Markt befindlichen Kunstbraunsteinsorten auf ihre Aktivität und wählte für die weiteren Untersuchungen folgende Substanzen aus:

a) Kunstbraunstein, abnorm stark aktiv
b) „ sehr aktiv
c) Naturbraunstein aktiv
d) Java-Braunstein 90/92%, weniger aktiv
e) kaukas. „ 90%, reaktionsträge.

Je 1 g dieser verschiedenen Braunsteinarten werden mit 25%iger Salmiaklösung, in einem weiteren Versuch mit 25%iger Ammonium-Sulfatlösung 20 Stunden lang am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt, die Lösung alsdann vom Braunstein abfiltriert und auf Mangan (durch Gesamtanalyse) sowie auf Peroxyde untersucht. In keinem Falle ließen

[1]) Vgl. K. Arndt, Ztschr. angew. Chem. 39 (196); R. Hüttner, Helios 1927, S. 21 ff. und Diss. Leipzig 1927; A. Rügler, Helios 1928, S. 347 ff.; W. Kohen, Elektromarkt 1928 Nr. 17.

[2]) Vgl. DRP. 360 660.

[3]) Gutachten zur Reichsgerichtsentscheidung über die Pertrix Patente vom 6. Juni 1928.

[4]) Helios 1928, S. 341 ff., S. 396 ff. und Chem. Ztg. 1929, Nr. 3, 5, 7.

Digitized by Google

sich diese Substanzen nachweisen; die Braunsteine gaben jedoch reichliche Mengen von Eisen und Calzium ab, so daß die getrockneten Rückstände einen höheren MnO_2-Gehalt aufwiesen als die entsprechenden Ausgangsmaterialien. Offensichtlich ist also auch der aktivste Braunstein in Ammoniumlösung unlöslich und gibt weder mangan- noch peroxydhaltige Verbindungen an solche Lösungen ab.

Infolgedessen wurde jetzt die Einwirkung eines elektr. Potentiales angewendet und der Einfluß der verschiedenen Braunsteine auf den Elektrolyten im Element selbst untersucht.

Aus folgenden beiden Mischungen:

a) 1000 g Kunstbraunstein a
300 g Graphit (Zooo)
100 g Salmiak

b) 1000 g 85% kaukas. Naturbraunst.
300 g Graphit (Zooo)
100 g Salmiak

wurden Kohlenbeutel vom Durchm. = 49 mm und der Höhe = 81 mm gepreßt, der Durchm. des Kohlenstiftes betrug 15 mm. Die Kohlen wurden in üblicher Weise mit Leinewand und Garn umwickelt und am unteren Ende durch Eintauchen des Stiftes in Vergußmasse isoliert, alsdann 10 Min. zur Durchfeuchtung in Wasser gestellt. Aus den so erhaltenen Elektroden wurden mit voramalgamierten Zinkmänteln in normalen Elementgläsern unter Verwendung eines Elektrolyten, der auf 1000 cm³ Wasser 250 g Salmiak enthielt, Leclanché-Elemente hergestellt. Zink- und Beutelelektrode tauchten vollständig in die Flüssigkeit ein. Die Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten waren:

Element a	Element b	
	Mischung a	Mischung b
Trockengewicht der Mischung in der Elektrode	348 g	322 g
Braunsteinmenge in d. Elektrode	248,6 g	230 g
Gewichtszunahme des Beutels bei der Behandlung m. Wasser (10′)	23 g	18
Gewicht des im Exsiccator getrockneten Zinkmantels	170 g	155 g
Elektrolytmenge	550 cm³	550 cm³

Beide Elemente wurden über je 20 Ohm geschlossen und die Klemmenspannungen täglich abgelesen. Die Entladungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	a	b
EMK.	1,90 V	1,62 V
Kl. Spannung (20 Ohm)	1,90	1,60
nach 24 Stunden	1,55	1,55
„ 96 „	1,25	1,22
„ 144 „	1,17	1,17
„ 168 „	1,14	1,16
„ 192 „	1,10	1,15
„ 216 „	1,10	1,13
„ 264 „	1,10	1,10
„ 288 „	1,00	0,97
	19 Ah.	19 Ah.

Nach 192stündiger Entladung wurde die Alkalinität der beiden Elektrolyte festgestellt. Es befanden sich in 100 cm³ Elektrolyt

a + 0,040 g NH_3 b + 0,052 g NH_3.

Nach 288stündiger Entladung wurde der Versuch abgebrochen.

Die Elektrolyte der beiden Elemente wurden nach der 288stündigen Entladung nach der Volhardtschen Methode auf ihren Mangangehalt untersucht. In 100 cm³ des Elektrolyten befanden sich:

	a	b
	0,197 g	0,0504 g Mn
entsprechend	0,312 g	0,0798 g MnO_2
also im Gesamtelektrolyten	(= 550 cm³)	
	1,72 g	0,438 g MnO_2
entsprechend	0,692%	0,190%

der in den Beuteln enthaltenen Braunsteinmenge.

Es gelang nicht, im Elektrolyten sauerstoffreiche oder peroxyd- oder braunsteinartige Verbindungen nachzuweisen. Beobachtet wurde ferner bei Versuch b eine wesentlich stärkere Abscheidung von Chlorzink-Amoniakdoppelsalz als bei a.

Daraufhin wurden die beiden Zinkmäntel auf Mangan untersucht, das sich auf ihnen niedergeschlagen haben könnte. Die Reaktionen fielen, wie das nach der Stellung von Mn und Zn in der elektrochemischen Spannungsreihe zu erwarten war, negativ aus.

Der abnorm hohe Mangangehalt des Elektrolyten im Kunstbraunsteinelement wie auch der starke Zinkverbrauch weisen auf das prinzipiell verschiedene Verhalten des Kunstbraunsteins gegenüber dem Naturbraunstein hin. Zur weiteren Untersuchung wurden unter Beibehaltung der obigen Mischungsverhältnisse aus den 5 nach ihrer Aktivität getrennten Braunsteinen 5 Mischungen zusammengesetzt, und die mit ihnen hergestellten Elemente in der gleichen Weise untersucht. Die Trockengewichte der in den verschiedenen, aber gleichgroßen Elektroden enthaltenen Mischungen betrugen bei

Versuch 1 = 26,5 g
„ 2 = 35,5 g
„ 3 = 39,75 g
„ 4 = 40,75 g
„ 5 = 44,5 g

Die so erhaltenen 5 Elemente wurden hintereinandergeschaltet und über 200 Ohm entladen.

Gleichzeitig wurde ein Element der Mischung 1 in der gleichen Weise vorbehandelt, jedoch bestand hier der Elektolyt aus 100 cm³ $MgCl_2$-Lösung (D = 1,20) + 0,4 g $HgCl_2$. Dieses mit 1a bezeichnete Element wurde über 50 Ohm entladen.

Nach 4,25 Ah wurde die Entladung abgebrochen und die Elektrolyte auf gelöstes Mangan nach der Volhardtschen Methode untersucht. Es fanden sich in dem Elektrolyten gelöst:

Digitized by Google

1. = 3,6% Braunstein, bezogen auf die in der Elektrode enthaltene Braunsteinmenge
2. = 2,6% „ „ „
3. = 2,0% „ „ „
4. = 1,84% „ „ „
5. = 1,54% „ „ „
6. = 0,32% „ „ „

Das sind wesentlich höhere, rund 7 mal so hohe Prozentsätze, wie die in dem ersten Versuch gefundenen entsprechend der in diesem Versuch rund 7 mal größeren spezifischen Belastung.

(Versuch 1 = 0,0003 A. pro 1 g Braunstein
„ 2 = 0,002 „ „ 1 „ „)

In keinem Falle ließen sich 4wertiges Mangan oder peroxydartige Verbindungen in dem Elektrolyten nachweisen. Es wäre aber durchaus verfehlt, hieraus zu folgern, daß das Mangan nach seiner durch die Depolarisation erfolgten Reduktion als 2- oder 3wertiges Mangan in Lösung geht. Die Menge des im Elektrolyten gelösten Mangans ist nämlich nur ein Bruchteil der zur Reduktion erforderlichen Braunsteinmenge. So errechnet sich in dem ersten Versuch bei einer Ah-Leistung von 19 Ah entsprechend der Gleichung $2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O$ eine reduzierte Manganmenge von 39 g Mn, während nur 1,08 g gefunden wurden. In gleicher Weise berechnet sich die Manganmenge für Versuch 2 bei 4,25 Ah-Leistung auf 8,7 g Mn., während 0,4 g Mn gefunden wurden.

Das In-Lösung-Gehen des Mangans steht also in keinem direkten Zusammenhang mit der Depolarisation. Auch bei diesem Versuch ließ sich die bereits früher beobachtete vermehrte Abscheidung von Chlorzink-Ammondoppelsalz mit sinkender Aktivität des Braunsteins feststellen.

Die bisherigen Ergebnisse boten kein klares Bild. Es wurden daher aus einer Mischung von 1000 g Braunstein, 300 g Graphit (Zooo), 100 g Salmiak Elemente mit folgenden Reaktionskomponenten zusammengesetzt:

1. Element: Beutel aus obiger Mischung
Massegewicht ohne Stift und Wickelung 320 g
Zinkmantel . . . . . 150 g
Elektrolyt . . . . . 550 cm_3

Beutel und Zink sind vollständig vom Elektrolyten bedeckt.

2. Element: Beutel aus vorstehender Mischung
Massegewicht ohne Stift und Wickelung 335 g
Zinkmantel: . . . . . 150 g
Elektrolyt . . . . . 550 cm^3

Das Zink ist vom Elektrolyten bedeckt.

Der Beutel ragt mit seiner Oberkante ungefähr 3 mm aus dem Elektrolyten in die Luft hinaus.

Ein 3. Element wurde in genau der gleichen Weise hergestellt, nachdem der Mischung auf 1400 g Bleisuperoxyd in einer Menge von 20 g zugesetzt war.

Beutel aus Mischung mit Bleisuperoxyd.
Massegewicht ohne Stift und Wickelung: 370 g
Zinkmantel . . . . . 152 g
Elektrolyt . . . . . 550 cm^3

Der Beutel und das Zink sind vollkommen vom Elektrolyten bedeckt.

Diese 3 Elemente wurden durch aufgesetzte Deckel vor dem Verstauben geschützt und blieben ohne Belastung zur Lagerung und Beobachtung stehen. Die Elektrolythöhe wurde erstmalig an den Elementgläsern gekennzeichnet und die verdunstende Flüssigkeit in Abständen von 14 Tagen mit Wasser aufgefüllt. Nach 14tägiger Lagerung wurde den 3 Elementen je 50 cm^3 Elektrolyt entnommen, wobei durch Rühren Sorge getragen war, daß ein genaues Durchschnittmuster der Lösungen zur Untersuchung gelangte. Die Titration dieser Elektrolytquoten mit Schwefelsänre ergab für

Element 1 = 1,22 g freies NH_3 im Gesamtelektrolyten
„ 2 = 0,90 g „ „ „
„ 3 = 0,81 g „ „ „

Gleichzeitig konnte, bestimmt nach der Volhardtschen Methode ein Gehalt der Elektrolyte an gelöstem Mangan

für Element 1 = 0,032 g Mn (i. Lösung im Gesamt-
„ „ 2 = 0,275 g „ elektrolyt)
festgestellt werden.

Beleganalyse: 0,1525 g krist. Oxalsäure verbrauchten 17,15 cm^3 K MnO_4
In 50 cm^3 Elektrolyt wurden titriert:

Element 1 = 1,25 cm^3 $KMnO_4$
„ 2 = 10,75 „ „

Im weiteren Verfolg der Arbeiten wurden aus folgenden beiden Mischungen

1. Kunstbraunstein, hoch aktiv . = 500 g
Graphit (Zooo) . . . . . = 150 g
Salmiak . . . . . = 50 g
und
2. Naturbraunstein, reaktionsträge = 500 g
Graphit (Zooo) . . . . . = 150 g
Salmiak . . . . . = 50 g

Elektroden vom Dm. = 44 mm und der Höhe = 80 mm gepreßt. Die verwendeten Stifte hatten die Maße Dm. 15 × 145. Die gewickelten, gekappten und mit einem Ableitungsdraht versehenen Elektroden wurden 10 Min. in Wasser gesäuert und alsdann mit einem normalen Salmiak-Mehlkleister unter Verwendung von Zinkmänteln passender Größe in Gläser von den Maßen 752 × 180 mm eingekocht. Zink- und Kohlenbeutel waren vollkommen vom Kleister bedeckt. Es wurde darauf geachtet, daß sich die Kohle in genau zentrischer Stellung zum Zink befand. Das Element, dessen Kohle 5,5 cm unter dem oberen Glasrand abschloß, wurde in einer Höhe von 1,5 cm über den Kleister mit einem dichtschließenden Deckel versehen, durch den der an der Pluselektrode an-

Digitized by Google

gebrachte Ableitungsdraht, ferner eine bis in den Luftraum des Elementes ragende zweckmäßig gebogene Glasröhre geführt wurde. Es wurde nunmehr mit Vergußmasse, Montanwachs und Paraffin, ein vollkommen luftdichter Abschluß des Elementes erzielt. Die Abschlußschicht hatte eine Höhe von 45 mm und wurde mit den Rändern des Glases schichtweise und sehr sorgfältig verschmolzen. Das Glasrohr bedeutete also die einzige Entgasungsöffnung des Elementes. Es führte durch geeignete Biegungen unter Vermeidung von Gummischlauchverbindungen in eine pneumatische Wanne, wo über Wasser das sich entwickelnde Gas aufgefangen wurde. Nach 48stündigem Stehen der Elemente von der Zeit des Verkochens an gerechnet, wurde das entweichende Gas volumetrisch bestimmt. Die Gasmengen betrugen:

Zeit nach Beginn der Mischung	Element mit Mischung 1.	Element mit Mischung 2.
0 Std.	0 cm³	0 cm³
24	0,10	0,60
48	0,15	1,00
72	0,20	2,00
96	0,30	4,00
120	0'40	8.50
168	0,40	13,60
nach 9 × 24	0,60	20,00
nach 26 × 24	4,20	35,20

Eine Wiederholung des Versuches ergab das prinzipiell gleiche Bild. Das Gas wurde als Wasserstoff identifiziert. Die Versuche werden fortgesetzt. Das Auftreten von Wasserstoff am ruhenden Element nimmt zunächst Wunder. Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffentwickelung durch einen Zinkangriff bedingt sei, ließe sich der Vorgang folgendermaßen erklären:

Es gelang mir, wie ich bereits früher[1]) berichtete, die Stabilität gutgewalzter Handelsbleche gegenüber normalen, sublimat- und mehlhaltigen Elektrolyten nachzuweisen. Bei diesen Versuchen handelte es sich um Korrosionsprüfungen unter Abwesenheit einer pos. Elektrode, und es wäre denkbar, daß sich unter diesen Bedingungen in Kürze ein Gleichgewicht einstellte, das den weiteren Zinkangriff verhindert. Bei Anwesenheit einer pos. Elektrode hingegen könnte ein solches Gleichgewicht dauernd gestört und dem weiteren Zinkangriff freie Bahn gelassen sein. Eine solche Anschauung entspricht jedoch den wahren Tatsachen nicht. Die Selbstentladung der Elemente ist normalerweise ein außerordentlich langsam verlaufender Vorgang. Das — angenommene — Gleichgewicht muß also auch schon durch reaktionsträge Oxydationsmittel gestört werden können, und die Erscheinungen der Selbstentladung — in der angenommenen Anschauung also auch die Wasserstoffentwickelung — müßten quantitativ gleich verlaufen, ob die pos. Elektrode reaktionsträgen Naturbraunstein oder aktiven Kunstbraunstein enthält. Aus dem Verlauf der eben beschriebenen Versuche ist zu ersehen, daß dies keineswegs zutrifft, die beim Lagern der Elemente beobachtete Zinkkorrosion — unter Voraussetzung der Verwendung eines geeigneten Bleches[1]) — also eine sekundäre Erscheinung ist, welche durch die primäre Braunsteinreaktion hervorgerufen wird.

Ehe ich an eine Zusammenstellung und Diskussion der in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Resultate gehe, sei es mir gestattet, die in früheren Arbeiten[2]) erhaltenen Beobachtungen — soweit sie für eine Klärung der Braunsteinreaktionen erforderlich sind — kurz zu referieren.

Die Selbstentladung und Zinkkorrosion in salmiakhaltigen Elementen wird bekanntlich außerordentlich beschleunigt, je aktiver der Braunstein ist, der in der Mischung Verwendung findet. Auch andere sauerstoffreiche Körper wie Bleisuperoxyd oder Dinitrobenzol wirken korrosionsfördernd. Die Zinkkorrosion ist bei Verwendung von Bleisuperoxyd nicht etwa durch die Bleiionen bedingt, sondern ist, wie ich a. a. O.[3]) nachgewiesen habe, nur eine Folge der oxydierenden Eigenschaften des PbO_2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der im Element befindlichen Salmiakmenge. Bei Zutritt von Luftsauerstoff zum Element bezw. zur Zinkelektrode ist eine abnorm starke und vorzeitig eintretende Korrosion der Zinkelektrode zu beobachten. Die Korrosionsherde finden sich besonders an den Stellen des Sauerstoffzutritts. Auch künstlich z. B. durch anodische Oxydation in die positive Elektrode eingeführter Sauerstoff bewirkt eine rasche Selbstentladung des Elementes, wobei die Metallkorrosion auf der ganzen Zinkfläche stattfindet. Von Wichtigkeit ist die beobachtete Übereinstimmung im Verlauf der Entladungskurven bei Elementen, die Kunstbraunstein enthalten und solchen, denen Sauerstoff künstlich eingeführt wurde. Ein äußerst heftiger, dem Verhalten des Kunstbraunsteins in salmiakhaltigen Elementen ähnlicher Reaktionsverlauf kann ferner beobachtet werden, wenn die positive Elektrode in direkter Berührung mit Luft steht, oder wenn das Element längere Zeit hindurch hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden; Starke Zinkkorrosion und Selbstentladung tritt in Leclanché-Elementen auf bei der Einwirkung von Luftsauerstoff direkt auf das Zink oder auch nur auf die pos. Elektrode, bei hohen Temperaturen, bei Vorhandensein von künstlich in das Element eingeführtem Sauerstoff und bei Zusätzen von Kunstbraunstein

[1]) Drotschmann, Das Zink im Leclanché-Element Chem. Ztg. 1929, N. 3, 5, 7.

[1]) Chem. Ztg. a. a. O.

[2]) Drotschmann, Die Depolarisation im Leclanché-Element, Chem. Ztg. 1929 März.

[3]) Drotschmann; Das Zink im Leclanché-Element, Chem. Ztg. 1929 Nr. 3, 5, 7.

Digitized by Google

oder anderen oxydierenden Substanzen zur Elektrodenmischung. Es besteht eine Übereinstimmug der Entladungskurven und dem Grade der Zersetzungserscheinungen. Die Größe der Selbstentladung ist proportional der Aktivität des Braunsteins und der Salmiakmenge des Elektrolyten, so daß z. B. die Abwesenheit von Salmiak (in Chlormagnesiumelektrolyten) noch aktive Braunsteinarten Verwendung finden können. Die gelöst gefundene Manganmenge ist in salmiakfreien Elektrolyten sehr gering. Das In-Lösung-Gehen des Mangans steht in direktem Zusammenhang mit der Selbstzersetzung der Elemente bzw. deren Ursachen, (Aktivität des Braunsteins, Luftzutritt usw.) steht aber in keinem direkten Zusammenhang mit der Depolarisation. Ohne die Wirkung eines elektrischen Potentiales ist durch Ammoniumsalzlösungen aus den handelsüblichen Braunsteinarten Mn oder Peroxyd nicht in Lösung zu bringen. Die Doppelsalzabscheidung an den Elektroden, die im Elektrolyten gefundene freie Ammoniakmenge und die Quantität des im ruhenden Element entstehenden Wasserstoffs wächst mit sinkendem Grade der Selbstzersetzung (bezw. deren Ursachen). Die Bildung von Wasserstoff wird im ruhenden Element nicht primär durch Auflösung der Zinklektrode hervorgerufen.

Nach den landläufigen Anschauungen ist der Grad der im Element stattfindenden Zersetzung proportional den im Elektrolyten gefundenen freien Ammoniakmengen und dem entstehenden Wasserstoff-Volumen entsprechend der Gleichung

$$2\,NH_4 = 2\,NH_3 + H_2.$$

Demnach ergeben die geschilderten Versuche ein durchaus unerwartetes Bild, indem nämlich bei Elementen mit großen Selbstentladungskoeffizienten die auftretenden Ammoniak-und Wasserstoffmengen durchgehend kleiner waren, als bei Elementen mit geringer Neigung zur Selbstzersetzung. Offensichtlich wird bei letzteren der nach obiger Gleichung auftretende Wasserstoff nicht oder nur unvollkommen verbrannt und tritt vorwiegend als Gas in Erscheinung, während er bei Verwendung aktiver Braunsteinarten und durch andere Oxydationsmittel (Luftsauerstoff, PbO_2, usw.) in größerem Masse in Wasser umgewandelt wird, so daß die gemessene freie Gasmenge hierbei eine kleinere ist.

Die Verschiedenheit der Ammoniakkonzentration läßt sich nicht anders erklären, als daß die großoberflächigen Kunstbraunsteine Neigung zeigen, Ammoniak sehr fest zu binden — ich erinnere daran, daß es unmöglich ist, aus gefällten Manganhydroxyden adsorbierten Ammoniak auszuwaschen. Diese Ammoniakmengen werden dem Gleichgewicht entzogen, und bei fortschreitender Reaktion werden beträchtliche Mengen von Zink — entsprechend dem entstehenden Überschuß an Cl-Ionen — gelöst. Gleichzeitig findet auch die beobachtete Erscheinung, daß in Kunstbraunstein-Elementen (besonders bei Beginn der Reaktion) nur wenig Chlorzinkammoniak-Doppelsalze unlöslich ausfallen, mit der Ammoniakadsorption eine zwanglose Erklärung. Die Ammoniakadsorption dürfte — nachdem für die 4wertigen Metalle ein ungewöhnlich großes Adsorptionsvermögen für Ammoniak charakteristisch ist — auch in dem Versuch mit bleisuperoxydhaltiger Mischung die Veranlassung zu der geringen, im Elektrolyt aufzufindenden freien Ammoniakmenge sein.

Neben diesem Adsorptionsvorgang, der also eine Gleichgewichts-Reaktion des Elektrolyten vorstellt, ist die Zinkkorrosion bedingt durch eine Sauerstoffwirkung, wie besonders aus der Übereinstimmung im Verhalten von Elementen mit aktivem Braunstein hervorgeht. Es diffundieren vom Braunstein Anionen zum Zink. Der Grad dieser Dissoziation ist von der Aktivität des Braunsteins wie auch von der Temperatur abhängig. Der Einfluß der Temperatur auf den Verlauf dieses Vorganges führt direkt zur Erklärung eines scheinbaren Widerspruchs. Drucker und Rabald[1]) haben nachgewiesen, daß Zink von Chlorammoniumlösung bei 50° nicht stärker angegriffen wird als bei Zimmertemperatur. Demgegenüber stehen die von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtungen, daß die Selbstentladung der Elemente durch Temperaturerhöhung wesentlich begünstigt wird. Übrigens weist auch dieser Umstand auf die im wesentlichen rein sekundäre Natur der Erscheinungen an der Zinkelektrode hin. Die mit der Aktivität des Braunsteins wachsenden Mn-Mengen, die im Elektrolyten gefunden werden, erklären sich zwanglos durch Zusammentreten der Braunsteinreste.

Von wesentlicher Bedeutung ist auch das im Versuch 2 beobachtete Verhalten des Kunstbraunsteins in salmiakfreien Elektrolyten. Obgleich zu diesem Versuch der aktivste der Braunsteine Verwendung gefunden hatte, der übrigens auch im Salmiakelektrolyten die höchste Lösungsziffer aufwies — fand sich in dem salmiakfreien Chlormagnesium-Elektrolyten nur 10% der Manganmenge, die im Salmiakelektrolyten beobachtet wurde.

[1]) Helios 1923 S. 201.

(Eingegangen 1. Januar 1929.)

Digitized by Google

ZUR KENNTNIS DES ELEKTRISCHEN LEITVERMÖGENS VON SALZDÄMPFEN.

Von *Hugo Querengässer*[1]).

Erste Angaben über elektrisches Leitvermögen der Salzdämpfe finden sich bei Arrhenius[2]). Die Tatsache, daß Flammengase eine Kondensatorplatte zu entladen vermögen, war bekannt, und Arrhenius beobachtete die Steigerung dieser Fähigkeit, wenn in der Flamme Salz verdampft wurde oder wenn, wie bei seinen späteren Versuchen, dem Heizgas fein versprühte Salzlösung beigemischt wurde. Nach Arrhenius beschäftigten sich Lenard und andere Forscher eingehend mit der elektrischen Leitfähigkeit einer mit Salzdampf beladenen Flamme des Bunsenbrenners[3]). Die Schwierigkeiten, bei dieser Versuchsanordnung exakte Daten über die Ionisation der Salzdämpfe zu erfahren, sind unverkennbar. Deshalb interessieren vielmehr Arbeiten, die das elektrische Leitvermögen von erhitzten Salzdämpfen in geschlossenen Gefäßen zum Gegenstand der Forschung haben. Breiten Raum in dieser Richtung nehmen die Arbeiten von G. C. Schmidt[1]) und Ch. Sheard[2]) ein. Und da die Veröffentlichungen der beiden Autoren im Vergleich mit unseren Messungen einer Kritik unterzogen werden sollen, ist es notwendig, die Hauptmerkmale dieser Versuchsanordnungen nachfolgend hervorzuheben:

G. C. Schmidt verwendet folgende Anordnung: An der Wandung einer etwa 40 cm langen und 2,5 cm breiten, unten zugeschmolzenen Röhre aus schwerschmelzbarem Glas legt sich eng ein Platinzylinder an, der durch einen dünnen Kupferdraht mit einer EMK verbunden ist. Auf das obere offene Ende ist ein Schliff mit Quecksilberdichtung aufgekittet, dessen oberer Teil aus einer Messingröhre, in die eine Sonde aus Platin eingekittet ist, besteht. Die Sonde ist noch von einem Quarzrohr umgeben. Nur am Ende ist sie auf 2 cm frei.

Dieses Leitfähigkeitsgefäß wurde mit seinem unteren Teile, in dem sich das zu untersuchende Salz befand, in einem elektrischen Ofen erhitzt. Der Platinzylinder erhielt eine beliebige Spannung, die allmählich zur Sonde abfloß. Die Sonde selbst war mit einem Quadrantenelektrometer verbunden und zeigte den Spannungsabfall an. Die beobachteten Werte wurden in Ampere umgerechnet. Seine hauptsächlichsten Untersuchungen stellte G. C. Schmidt mit Cadmiumjodid an. Er stellt fest, daß CdJ_2 und noch eine Reihe weiterer Salze, vor allem die Halogenverbindungen des Cadmiums, Zinks, Ammoniums, Eisens und Aluminiums „selbst bei verhältnismäßig niederen Temperaturen gute Leiter der Elektrizität" sind. In einzelnen Fällen beobachtet er einen rapiden Abfall der Leitfähigkeit mit der Zeit, in anderen Fällen steigt die Leitfähigkeit anfangs zu einem Maximum an und fällt dann mit der Zeit ab. Seine Versuche lassen sich in den seltensten Fällen reproduzieren und weichen oft um Hunderte von Prozenten in den beobachteten Stromstärken voneinander ab. Zwei Beispiele der Messungen, die typisch sind, sind durch die Figuren 1 und 2 wiedergegeben.

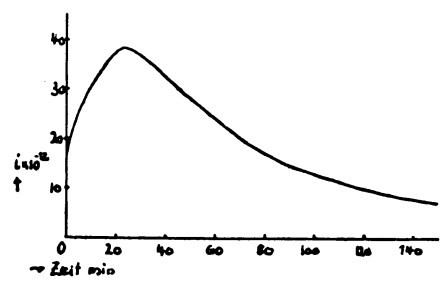


Fig. 1.

In beiden Figuren ist auf der Abszissenachse die Zeit [Minuten], auf der Ordinatenachse die zu dem zugehörigen Zeitpunkt beobachtete Stromstärke [A-Faktor] aufgetragen. Fig. 1 bezieht sich auf die Messungen von Zinkjodid in einer Stickstoffatmosphäre (Temperatur = 300° C, Spannung = 4 V, Dampfdruck des Salzes = 0,16 mm) und Fig. 2, auf die Messung von Cadmiumbromid (Temperatur = 257°, Spannung = 42 V und Dampfdruck des Salzes = 0,25 mm).

[1]) Die dieser Mitteilung zugrunde liegenden Versuche sind von H. Querengässer auf meine Veranlassung und teilweise auch unter meiner Leitung in den Jahren 1924 bis 1926 in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena mit Unterstützung der Jenaer Glaswerke Schott und Genossen ausgeführt worden. Die Fragestellung fußt auf einer Arbeit von G. F. Hüttig und A. Krajewski „Über Lithiumhydrid" (Z. anorg. u. allg. Chem. **141** (1924), 133). Für das Lithiumhydrid muß aus vielfachen chemischen und physikalischen Gründen geschlossen werden, daß es heteropolar konstituiert sei und daß dem Wasserstoff in dieser Bindung der gleiche negative Charakter wie den Halogenen zukommt. Da nun ein Nachweis von H'-Ionen in Schmelzen und Lösungen namentlich in Wasser wegen der sofortigen Zersetzlichkeit dieser Verbindung nicht in Betracht kommt, so haben wir uns — trotz der Voraussicht vieler Schwierigkeiten — bemüht eine Ionisation der Dämpfe in dem angegebenen Sinne zu beobachten. Dies geschah hauptsächlich mit Rücksicht darauf, daß eine sehr umfangreiche Literatur über die elektrischen Leitfähigkeiten von Salzdämpfen besteht, wo die beobachteten Effekte zwar kaum jemals in reproduzierbarer Weise zahlenmäßig gemessen wurden, aber doch als recht erheblich bezeichnet werden müssen. Bei der Ausführung unserer Versuche hat es sich nun herausgestellt, daß man zwar größere Leitfähigkeitseffekte sehr leicht beobachten kann, daß diese aber ausbleiben, wenn man peinlichst auf die Ausschaltung aller Fehlerquellen achtet. Es wurden dann die Beobachtungen auf eine Reihe einfacher zu handhabender Dämpfe von Salzen und sonstiger Stoffe ausgedehnt, die das gleiche Ergebnis zeitigten. Über die Versuchs-Anordnungen, zu denen man auf einem zum Teil sehr langwierigen Wege dauernder apparativer Verbesserungen gelangte, sowie über das Ergebnis, demzufolge die Leitfähigkeitseffekte von Salzdämpfen nicht in der bis jetzt vielfach angenommenen Größenordnuug liegen, wird hier von H. Querengässer berichtet.

G. F. Hüttig (Prag, 1928).

[2]) Arrhenius, Leitfähigkeit von Gasen, die Salzdämpfe enthalten. — Wiedemanns Ann. 42/18 (1891).

[3]) Ausführliche Messungen und Theorien dieser Erscheinungen befinden sich im Handbuch der Radiologie, Band 4. — Vgl. daselbst auch E. Marx, „Flammenleitung".

[1]) G. C. Schmidt, Das elektrische Leitvermögen der Salzdämpfe. Ann. d. Phys. 4. Folge. **35** (1911); **41** (1913); **66** (1918); **72** (1923).

[2]) Ch. Sheard, Ionisation produced bey haeded salts. **Phil. Mag.** [6] **25** (1913), 370.

Digitized by Google

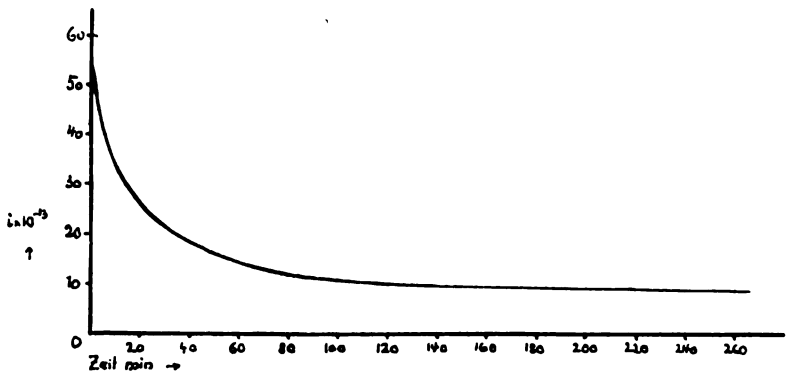


Fig. 2.

Die Theorien und einige Formeln, die G. C. Schmidt aufstellt, um diese komplizierten Verhältnisse zu entwirren und die Vorgänge verständlich zu machen, interessieren hier nicht, da er sie in seinen späteren Veröffentlichungen wieder verläßt. In seinen ersten Arbeiten nimmt er an, daß der Salzdampf in die entsprechenden Ionen zerfällt. Für die Unregelmäßigkeit in den Erscheinungen macht er die veränderliche Oberfläche des Salzes verantwortlich. Seine neuesten Untersuchungen[1]) haben ergeben, daß einzelne Salze positive Ionen aussenden und andere negative. Eine dritte Sorte emittiert, ohne etwa von den vorher erwähnten Salzen chemisch sehr verschieden zu sein, positive und negative Ionen.

Ch. Sheard hat ebenfalls in der Hauptsache Cadmiumjodid untersucht. Er richtet sich wohl im wesentlichen nach der Methode, die G. C. Schmidt anwandte, kommt aber zu abweichenden Ergebnissen. Typisch für seine Untersuchungen jedoch ist auch die Beobachtung, daß im großen Ganzen die Leitfähigkeit mit der Zeit abnimmt und daß sie manchmal erst zu einem Maximalwert ansteigt und dann asymptotisch mit der Zeit abfällt. In seinen ersten Versuchen verwendet er einen Doppelröhrenapparat.

Die Länge des Apparates beträgt 30 cm. Durchmesser der Röhren ist 3 cm. Sie tragen beide an ihren Wandungen Platindrahtnetzelektroden und konzentrisch dazu Platinsonden. Die Netzelektroden sind mit gemeinsamer Stromquelle verbunden. Die Sonden führen zu einem Quadrantenelektrometer. Beide Röhren werden in einem elektrischen Ofen erhitzt. Aber nur in einer befindet sich das zu untersuchende Salz.

Zu einer weiteren Versuchsreihe verwendet er ein Leitfähigkeitsgefäß von folgenden Ausmaßen: ein 40 cm langes Glasrohr vom Durchmesser 4,5 cm dient als Gefäß und gleichzeitig als nichtmetallische äußere Elektrode. In einem eingeschliffenen Glasstopfen ist die innere Elektrode, eine unten geschlossene Messingröhre, eingekittet. Sie wird durch einen dauernden Luftstrom kalt gehalten, um etwaige Reaktionen des Salzes mit der heißen Elektrode zu vermeiden. Die unteren 20 cm des Gefäßes werden in einem elektrischen Ofen erhitzt. Eine fest um die Röhre gewickelte Aluminiumfolie vermittelt einen sicheren Kontakt mit der Stromquelle. Die Messingröhre ist mit dem Elektrometer verbunden.

Cadmiumjodiddampf lieferte in dieser Anordnung bei Temperaturen von 465° bis 475° und einer Spannung von 200 V Stromstärken von $16 \cdot 10^{-8}$ A. Im übrigen zeigte sich der übliche Abfall mit der Zeit.

Die Ergebnisse und Theorien sind nicht sehr aufschlußreich und führen zum Teil in späteren Veröffentlichungen zu einer Polemik gegen G. C. Schmidt.

Das Hauptergebnis der Untersuchungen ist, daß auch Sheard annimmt, daß die Salze positive und negative Ionen aussenden.

Die Methodik der dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche über das elektrische Leitvermögen der Salzdämpfe nahm eine notwendige Entwicklung aus anfänglichen Tastversuchen bis zu einer, für diese Veröffentlichung wenigstens, endgültigen Versuchsanordnung, die bei gewisser Beschränkung — Begrenzung der Versuchstemperatur bis 400° und Begrenzung des Meßbereiches des Stromes in der Größenordnung 10^{-8} A — endgültige Ergebnisse über die Ionisation von Salzdämpfen zeitigte.

Um zunächst überhaupt in apparativer Hinsicht Anhaltspunkte zu erhalten, wurde Quecksilber-(2)-chlorid für die Untersuchung gewählt. Der Sättigungsdruck des Quecksilber(2)-chlorids erreicht etwa oberhalb 300° C bereits den verhältnismäßig hohen Wert von 1 at. Aus der bekannten Sublimationskurve dieses Salzes wäre bei bekanntem Volumen des Gefäßes im Bedarfsfalle die Konzentration des Dampfes bei den verschiedenen Temperaturen unschwer zu errechnen gewesen.

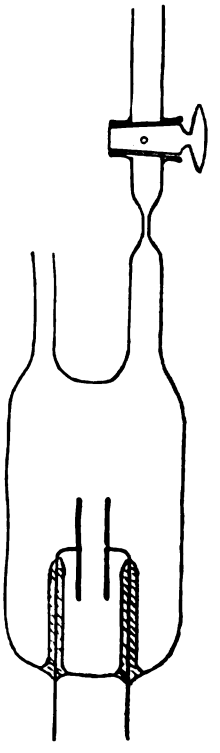


Fig. 3.

Das erste benutzte Leitfähigkeitsgefäß (Fig. 3) bestand aus einer auf beiden Seiten geschlossenen Röhre aus Jenaer Gerätеglas. Der Durchmesser der Röhre betrug 3 cm, die Länge etwa 5 cm. Von unten waren zwei kreisrunde Platinelektroden vom Durchmesser 2 cm, die aus einem Leitfähigkeitsgefäß für Flüssigkeiten von gebräuchlicher Form stammten, eingeschmolzen. Sie hatten einen Abstand von ungefähr 0,5 cm voneinander. Am oberen Ende der Röhre waren zwei Ansatzrohre angebracht. Ein kleineres, das das Einführen von Salz ermöglichte und nach der Beschickung zugeschmolzen wurde, und ein längeres, das mit Hahn und Normalschliff, um eine bequeme Anschlußmöglichkeit an eine Vollmersche Quecksilberdampfstrahlpumpe zu haben, versehen war. Das Rohr war außerdem an einer Stelle zu einer Capillare verengt und konnte so mit Leichtigkeit nach dem Auspumpen abgeschmolzen werden.

Bei den folgenden Versuchen, die rein qualitativen Charakter haben, wurde eine beliebige Menge von etwa 0,5 g $HgCl_2$, in das Gefäß gebracht. Salz und Gefäß waren vorher sorgsam

[1]) G. C. Schmidt, Über Atomstrahlen. Ann. d. Physik, IV. Folge 75, 337.

Digitized by Google

getrocknet worden. Das Gefäß wurde evakuiert bis zu einem Druck von 0,05 mm bei 20° und in einem Heräus-Ofen erhitzt. Um die Garantie gleichmäßiger Erwärmung zu haben, wurde ein Ofen gewählt, dessen Heizrohr eine Länge von ungefähr 40 cm hatte. Der Durchmesser des Heizrohres betrug nur wenig mehr als der Durchmesser des Gefäßes. Durch Umkleiden des Gefäßes mit einem Mantel aus Asbestpappe wurde erreicht, daß es sich genau konzentrisch im Heizrohr des Ofens befand. Zur weiteren Erhöhung der Gleichmäßigkeit der Erhitzung wurden in die beiden auf etwa 15 cm leeren Enden des Heizrohres Asbestmuffen, die sich der lichten Weite des Ofens genau anpaßten, und in der Mitte ein enges Glasrohr trugen, das die Stromzufuhr zu den Elektroden ermöglichte, eingeschoben. Durch die eine Asbestmuffe konnte noch ein Thermoelement bis knapp an das Leitgefäß eingeführt werden. Die Temperatur des Ofens konnte mit Hilfe eines Regulierwiderstandes gut konstant gehalten werden. Die Messung erfolgte mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes.

An die beiden Elektroden des Leitgefäßes wurde die entsprechende Spannung gelegt und der Stromkreis über ein Galvanometer von der Empfindlichkeit ein Skalenteil $= 1 \cdot 10^{-6}$ A geschlossen.

Überlegungen und Berechnungen, daß Ionen des Salzdampfes durchaus nicht in großen Konzentrationen zu erwarten sind, ließen uns zunächst Versuche anstellen, eine Art Sättigungsstrom, etwa wie er in Elektronenröhren durch Steigerung der Spannung erreicht wird, zu erhalten. Es wurde hier ähnlich verfahren und die an den beiden Elektroden liegende Spannung von 0 an immer um 10 V auf 220 V erhöht. Als Primärstromquelle wurde die 220-V-Lichtleitung genommen und mittels eines hochohmigen Regulierwiderstandes in Potentiometer-Schaltung die Spannungsreihe von 10 bis 220 V immer um 10 V steigernd abgegriffen.

Bei Versuch I wurde der Strom bei der entsprechenden Spannung jedesmal kurz eingeschaltet und nach der Ablesung der Stromstärke sofort wieder ausgeschaltet und die Spannung weiter erhöht. Die Versuchstemperatur war konstant 320°.

Der Versuch II unterschied sich dadurch von I, daß bei ihm der Strom nicht bei jeder Ablesung kurz eingeschaltet wurde, sondern während des ganzen Versuches ununterbrochen floß.

Die Versuche wurden wiederholt und erwiesen sich als reproduzierbar.

Die Versuchsergebnisse von I und II sind zur vergleichenden Übersicht in einem Diagramm (Fig. 4) aufgezeichnet. (Abszisse: Spannung [V], Ordinate: Stromstärke [A 10^6].)

Während die Kurve I (Versuch I) praktisch linear verläuft, zeigt die Kurve II (Versuch II) Abweichungen vom linearen Verlauf. Diese Abweichungen werden nach weiter unten beschriebenen Versuchen verständlich.

Aus dem Kurvenbild ist zu entnehmen, daß bis zu einer Spannung von 220 V noch keine Sättigung erreicht ist. Weiter besagt aber der lineare Verlauf der Kurve, die ja die Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke darstellt, daß zwischen beiden Proportionalität herrscht. Das heißt nichts anderes, als daß die Forderung des Ohmschen Gesetzes erfüllt ist. Vorausgesetzt allerdings, daß der Strom während des Versuches, der die Geltung des Ohmschen Gesetzes in diesem Falle erweisen soll, nicht dauernd fließt, sondern daß immer nur ganz kurze Zeit eine Spannung an die Elektroden gelegt wird.

Diese Voraussetzung führt zu einer Versuchsreihe, die den Einfluß dauernder Spannungen an den Elektroden auf die Veränderlichkeit der resultierenden Stromstärke studiert.

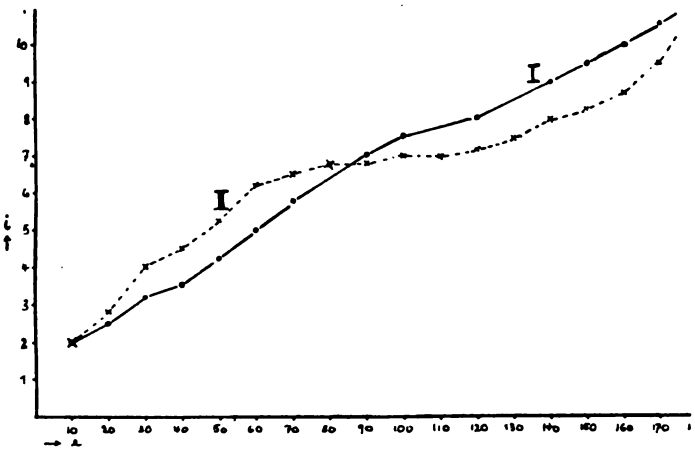


Fig. 4.

Die folgenden Versuche wurden mit dem gleichen Leitfähigkeitsgefäß, mit gleicher Füllung und unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen angestellt.

Druck im Gefäß: = 0,05 mm, Füllung: $HgCl_2$, Versuchstemperatur: 320° C.

Das Gefäß wurde auf die Temperatur von 320° erhitzt. Als Temperaturkonstanz erreicht war, erhielten die Elektroden des Leitfähigkeitsgefäßes eine Spannung von 220 V. Beim Schließen des Stromkreises zeigte das Galvanometer eine Stromstärke von $45 \cdot 10^{-6}$ A an. Die Spannung von 220 V blieb ununterbrochen an den Elektroden und die Stromstärke wurde von Minute zu Minute abgelesen.

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung der Ergebnisse an.

Markant ist der rapide Abfall mit der Zeit. Von der 10. Minute an bleibt der Strom bis zur 50. Minute der Beobachtungszeit ungefähr konstant. Die Beobachtung wurde bis zu 120 Minuten ausgedehnt. Nach der 50. Minute aber traten Strom-

Digitized by Google

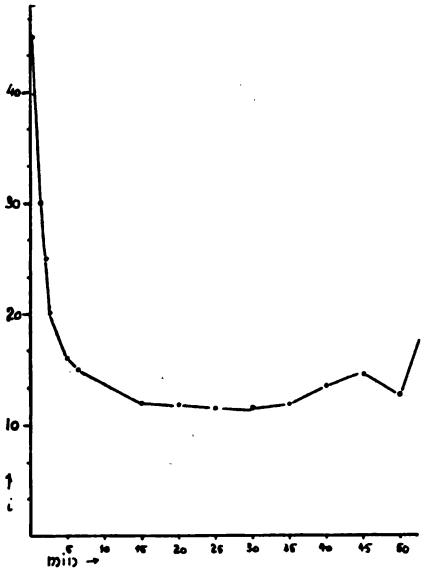


Fig. 5.

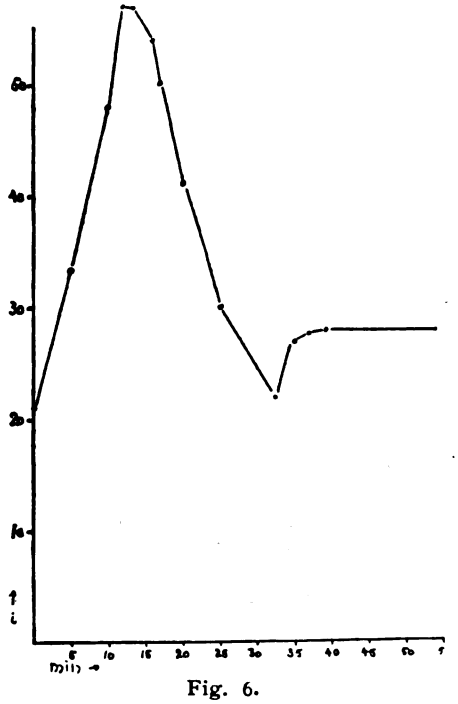


Fig. 6.

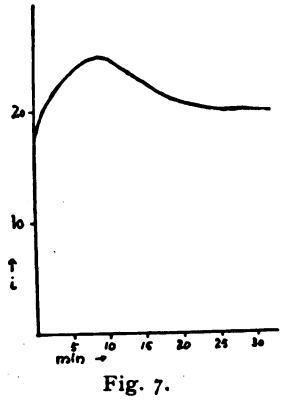


Fig. 7.

schwankungen um Hunderte von Prozenten in Zeitintervallen, die oft kleiner als eine Minute waren, auf. Dieser Teil der Kurve ist nicht mitgezeichnet.

Derselbe Versuch wurde sehr oft wiederholt. Es wurden im ganzen etwa 20 verschiedene Messungen angestellt. Die Bedingungen blieben genau dieselben, trotzdem wurden in keinem Falle die-

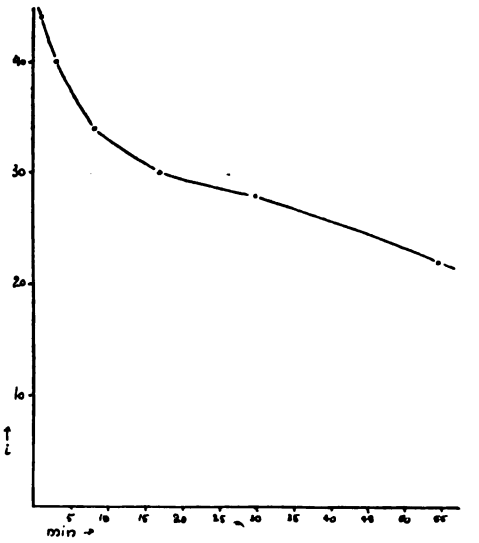


Fig. 8.

selben Werte für die Stromstärken erhalten. Zur Demonstration dieser Veränderlichkeit seien einige ausgewählte Wiederholungen des Versuches aus der großen Reihe angeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kurvenbildern (Fig. 6 bis 10) festgelegt.

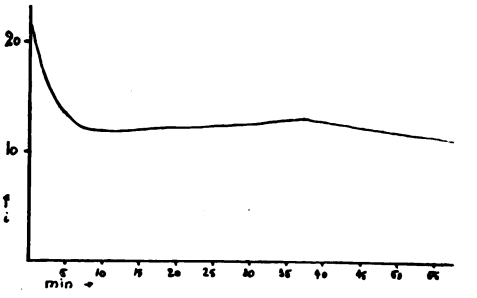


Fig. 9.

Die Deutlichkeit der von G. C. Schmidt genugsam erwähnten „Nichtrekapitulierbarkeit" der einzelnen Versuche läßt nichts zu wünschen übrig. Rapider Abfall der Stromwerte mit der Zeit von der ersten Sekunde an einmal, und das andere Mal anfängliches Ansteigen und erst späteres Abfallen. Das eine Mal wird Konstanz der Stromstärken früher erreicht, das andere Mal später. Das sind genau dieselben Erscheinungen, die G. C. Schmidt beobachtete, nur mit dem Unterschied, daß er Stromstärken von 10^{-12} A gemessen hat; die von Sheard angeführten Werte bewegen sich

Digitized by Google

in der Größenordnung 10^{-8} A, und die von uns beobachteten Werte erreichten 10^{-6} A. Dieser Unterschied wird später zu deuten versucht.

Wir werden sehen, daß diese Phänomene bedingt sind durch die Leitfähigkeit des Glases, oder daß sie ihre Ursache haben in der Einwirkung des Salzdampfes auf die Oberfläche des Gefäßes. Spätere Versuche zeigen nämlich eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit des Glases, wenn es mit Salzdampf in Berührung kommt.

Um endgültig festzustellen, ob der beobachtete Strom wirklich durch Salzdampf zwischen den beiden Elektroden vermittelt wird, wurde jetzt ein Kontrollversuch unter Fortlassung der vorher verwandten Elektroden unternommen. Druck und Temperaturbedingung sollten dieselben sein. Das hierzu verwendete Gefäß hatte die Form der Fig. 11. Die Abmessungen (Druck, Durchmesser und Länge) waren dieselben wie die in Fig. 3 gezeigten. An Stelle der beiden kreisrunden Platinelektroden waren zwei Platindrähte, die den Durchmesser von nur 0,5 mm hatten, in das Gefäß eingeschmolzen. Sie ragten nur etwa 1 mm über die Innenfläche des Gefäßes heraus und boten so dem Salzdampf eine verschwindende Angriffsfläche. Zur Untersuchung wurden 0,5 g trockenes Quecksilber-(2-)Chlorid in das ebenfalls sorgfältig getrocknete Gefäß gefullt. Das Gefäß wurde wie vorher bis zu einem Druck von 0,05 mm bei 20° evakuiert. Die Erhitzung geschah in derselben Weise, wie sie bei den vorhergehenden Versuchsreihen beschrieben ist. Als bei 320° Temperaturkonstanz erreicht war, wurde eine Spannung von 220 V an die beiden Platindrähte gelegt und der Stromkreis über das Galvanometer geschlossen.

Die Ergebnisse der Messungen sind aus Fig. 12 zu ersehen.

Soweit bei der Versuchsreihe, die mit dem Gefäß mit kreisrunden Elektroden angestellt wurden, überhaupt von Vergleichbarkeit gesprochen werden kann, ist festzustellen, daß diese Messungsergebnisse jenen nicht unähnlich sind. Es muß zunächst die Übereinstimmung der Größenordnung der beobachteten Stromstärken hervorgehoben werden. Ferner zeigt Fig. 12 genau den Abfall der Stromstärken mit der Zeit und weiter Unregelmäßigkeiten, wie sie früher ebenfalls beschrieben wurden.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist folgendes:

a) Es kann weder in dieser Anordnung noch auch in den prinzipiell gleichen Anordnungen früherer Arbeiten die Leitfähigkeit von Salzdämpfen festgestellt werden.

b) Die beobachteten Erscheinungen sind sicher hervorgerufen durch die Leitfähigkeit des Glases und durch Einwirkung des Salzdampfes auf die Gefäßwandungen.

Um für endgültige Messung der Ionisation der Salzdämpfe die störende Oberfläche auszuschalten, wurde ein Apparat ersonnen, der im folgenden beschrieben ist. Fig. 13 zeigt eine Skizze dieses Kreuzapparates.

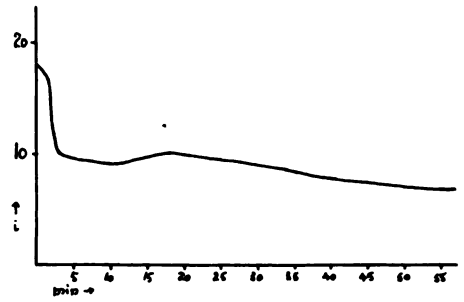


Fig. 10.

Grundlegend für eine weitgehende Ausschaltung der Oberfläche war eine Vergrößerung der Entfernung der beiden Einschmelzstellen der Elektroden voneinander. Das wurde durch die oben gezeigte Formgebung erreicht. Einen weiteren Vorteil in den Bestrebungen, die Eigenleitfähigkeit des Gefäßes herabzusetzen, bedeutet der Umstand, daß die Einschmelzstellen jetzt nicht mehr so sehr der Erhitzung ausgesetzt sind.

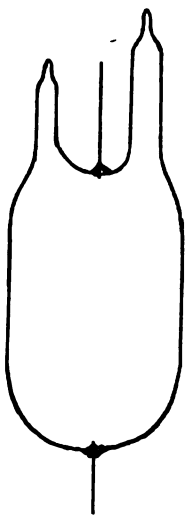


Fig. 11.

Das Gefäß war hergestellt von dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. aus hochschmelzendem Supremaxglas. Als Elektrodenmaterial war diesmal aus Gründen der Billigkeit Molybdän gewählt. Diese Molybdän-Elektroden konnten ebenfalls von Schott & Gen. geliefert und nach eigenem Verfahren in ein dazu geschaffenes Spezialglas leicht eingeschmolzen werden. Eine sichere Verbindung zwischen diesen beiden Gläsern herzustellen, erforderte eine ganze Reihe — etwa 5 verschiedene Sorten — Verbungläser.

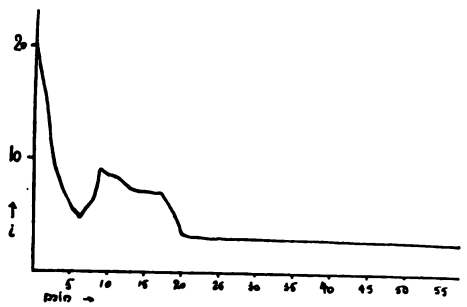


Fig 12.

Das Prinzipielle dieses Apparates ist kurz folgendes: Er besteht aus zwei Röhrenpaaren vom Durchmesser 3 cm. Die beiden kreuzen sich senkrecht zueinander, jedes das andere in der Mitte teilend. Das Schenkelpaar AA hat die Gesamtlänge

Digitized by Google

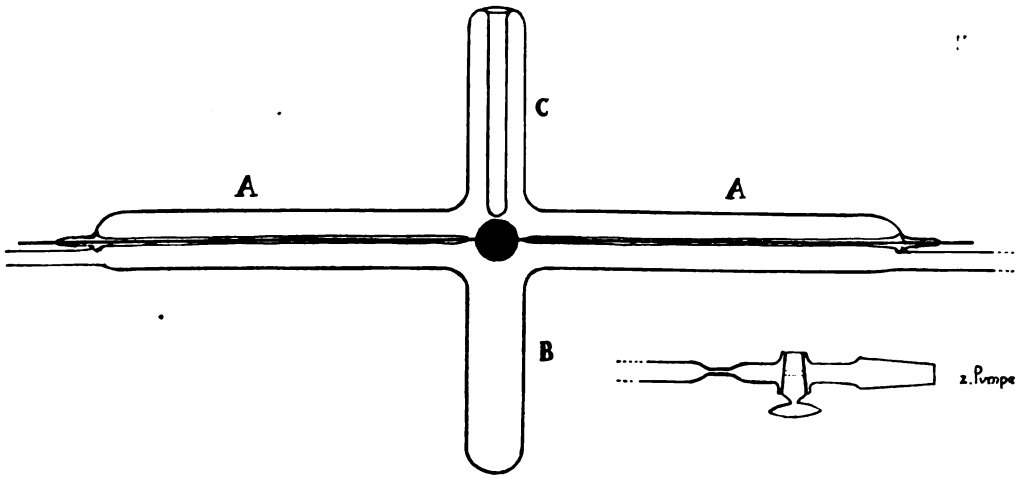


Fig. 13.

von etwa 50 cm und ist Träger der beiden Molybdän-Elektroden. Die Elektroden stehen sich am Kreuzungspunkte der beiden Röhren in einem Abstand von 0,5 cm gegenüber. Beide Schenkel *A* tragen an ihrem Ende in der Nähe der Elektrodeneinschmelzstellen noch Ansatzrohre. Eines davon mit Hahn und Normalschliff stellt einen bequemen Anschluß an die Quecksilberdampfstrahlpumpe dar. Das andere dient zum Einführen der Substanz. Das zweite Röhrenpaar hat etwa die Gesamtlänge von 25 cm. In Rohr *C* ist von oben her noch ein Rohr vom Durchmesser 0,8 cm eingeschmolzen und ragt bis knapp über die Elektrode. Es ermöglicht das Einführen eines Thermoelementes und so die Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Das Salz, in den unteren Schenkel *B* eingebracht, wird erhitzt durch einen elektrischen Ofen, der aus Asbest als Isoliermaterial und Chromnickeldraht hergestellt war. Er war der Form des Rohres genau angepaßt und konnte auf 500° erhitzt werden. Um zu vermeiden, daß bei der Sublimation der Salzdampf in die beiden seitlichen Schenkel strömte und sich dort kondensierte, wurden auch diese mit eigens dazu hergestellten Elektroöfen umgeben. Die Wickelung war nach dem Kreuzungspunkte zu enger gelegt, um dort die höchste Temperatur zu erzielen. Schwierig war es, an der Kreuzung der beiden Schenkel selbst für die richtige Erhitzung zu sorgen. Um das zu erreichen, wurden zwei Backenöfen konstruiert, die sich der Form des Gefäßes gut anpaßten und keine Stelle frei ließen, die nach außen nicht gut isoliert gewesen wäre. Zwei Porzellanplatten von 7×7 cm wurden mit je 3 m Chromnickeldraht umwickelt und mit feuchtem Asbest umgeben. In diese plastische Asbestmasse wurde das Kreuz eingedrückt und in jedem Backen zur Hälfte abgeformt. Nach dem Trocknen stellten diese beiden Hälften, die von beiden Seiten durch eine Klammer — zwei Metallstreifen mit zwei Spiralfedern — eng an das Gefäß gepreßt waren, die ideale Erhitzung dar. In dieser Beschaffenheit konnten an den Elektroden Temperaturen bis zu 420° erreicht werden. Das obere Rohr *C* blieb frei. In ihm kondensierte sich der Salzdampf zum größten Teil, nachdem er zwischen den heißen Elektroden hindurchgegangen war. Nach Beendigung des Versuches konnte durch einfaches Umdrehen und Erhitzen des Rohres *C* das Salz leicht wieder in den jetzt kalt gehaltenen Schenkel *B* gebracht werden, und der Versuch konnte in derselben Weise wie vorher wiederholt werden. Vor Beginn der Messungen wurde das Gefäß stets sorgfältig gereinigt und getrocknet, indem es unter Auspumpen mit der Ölpumpe längere Zeit erhitzt wurde. Das Gefäß wurde zunächst auf seine Eigenleitfähigkeit geprüft. Die beiden Elektroden wurden mit den Polen der 220-V-Gleichstrom-Lichtleitung verbunden und der Stromkreis über ein Zeisssches Schleifengalvanometer, an dem eine Stromstärke von 10^{-8} A noch bequem abgelesen werden konnte, geschlossen. Es zeigte sich bei Temperaturen bis zu 420° nicht eine Spur von Leitfähigkeit.

Nachdem der Apparat so geeicht war, wurden folgende Salze auf ihre Leitfähigkeit des elektrischen Stromes untersucht: Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Cadmiumjodid, Quecksilber(2)chlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Eisen(3)chlorid.

Sämtliche Salze waren vorher sorgsam getrocknet. Das außerordentlich hygroskopische $FeCl_3$ erforderte zum trockenen Einbringen in das Rohr besondere Maßnahmen. Es wurde aus einer Retorte, die trockenes $FeCl_3$ enthielt und an das Gefäß angeschmolzen war, unter Vakuum hineinsublimiert. Die Retorte wurde hinterher abgeschmolzen. Das Gefäß war bei jedem Versuch bis zu einem Druck von 0,05 mm evakuiert. Die oben angegebenen Stoffe wurden sämtlich bis zu 420° erhitzt, und alle Messungen zeigten das überraschende Ergebnis, daß keines davon durch Zerfall in Ionen einen Stromfluß ermöglichte, der die Stärke von 10^{-8} A erreicht hätte.

Digitized by Google

Ein weiterer Versuch mit Quecksilberdampf unter denselben Bedingungen angestellt, ergab, daß der gesättigte Dampf des Quecksilbers bei 420° bis zu einer Meßmöglichkeit von 10^{-8} A die Elektrizität nicht leitet. Dieses Ergebnis steht übrigens in Übereinstimmung mit einer Angabe von Hittorf[1]), der im Gegensatz zu Herwig[2]) den Quecksilberdampf als Isolator betrachtet.

Die gleiche Versuchsreihe, mit dem Unterschied, daß jetzt dem Salz eine kleine Menge Wasser beigemengt wurde, noch einmal zu wiederholen, schien mir nicht unwesentlich zu sein.

Es zeigte sich auch in diesem Falle keine Leitfähigkeit. Kleine Mengen H_2O-Dampf, es handelt sich dabei um etwa einen halben Kubikzentimeter H_2O (fl.), verursachen demnach auch keine elektrolytische Dissoziation des Salzdampfes.

Bei anderen Versuchen, einmal beim Verdampfen einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung und das andere Mal beim Verdampfen einer konzentrierten Salzsäure in dem Kreuzapparat, wurde beim Abkühlen eine geringe Leitfähigkeit bemerkt. Beim Erhitzen wurde sie wieder geringer und verschwand schließlich ganz. Sie ist aber dadurch bedingt, daß sich an der Innenfläche des Apparates ein feiner Überzug des kondensierten Dampfes bildet und so als guter Elektrolyt einen Strom zwischen den beiden Elektroden vermittelt.

Bei einem Vergleich der experimentellen Ergebnisse von G. C. Schmidt und Ch. Sheard mit den Ergebnissen dieser Arbeit fällt der große Unterschied in den beobachteten Stromstärken auf. Die Beobachtungen G. C. Schmidt's bewegen sich in der Größenordnung 10^{-12} A, und der höchste von Ch. Sheard am Cadmiumjodid-Dampf bei 465° gemessene Strom betrug 16×10^{-8} A.

Der Umstand, daß G. C. Schmidt zum Teil sehr kleine Spannungen — im Minimum 2 V — anlegte, bedingt noch nicht Unterschiede von einigen Zehnerpotenzen.

Anf der anderen Seite überrascht wieder die große Ähnlichkeit bei rein qualitativer Betrachtung der Ergebnisse. Der zeitliche Abfall der Stromstärke und die unten dargelegten Unregelmäßigkeiten werden hier wie dort beobachtet.

Aus meinen Experimenten schließe ich, daß diese Erscheinungen ihre Ursache in dem Verhalten des sicherlich außerordentlich verwickelten „Elektrolyten"-Glases haben. Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit auch die viel geringeren Stromwerte G. C. Schmidts und Ch. Sheards durch die Leitfähigkeit des Glases bedingt sein können.

Tabelle 1 enthält Angaben über den spezifischen Widerstand des Glases.

Um den spezifischen Widerstand des Jenaer Geräteglases, das bei den Experimenten dieser Arbeit als Gefäßmaterial diente, bei höherer Temperatur zu bestimmen, wurde bei 300° eine Messung angestellt. Sie ergab:

$$\frac{1}{k} = 3{,}6 \cdot 10^{6}.$$

Tabelle 1.

	t	$\frac{1}{k}$	Beobachter
Glas (gewöhnlich):	22°	5×10^{13}	Curtis
	18°	5×10^{11}	Campbel
	10°	3×10^{14}	Foussereau
	60°	8×10^{11}	Foussereau

Der spezifische Widerstand nimmt also mit der Temperatur, wie zu erwarten war, beträchtlich ab.

Es ist nun zu beachten, daß bei den Versuchen von G. C. Schmidt und Ch. Sheard die Stellen des Leitgefäßes, an denen die Elektroden eingeführt waren, nicht mit im elektrischen Ofen erhitzt wurden. Schätzungsweise wurden sie immerhin durch Leitung und Konvektion des heißen Salzdampfes auf 50° erwärmt. Dazu kommt noch, daß die Entfernung zwischen den beiden Einführungsstellen der Elektroden nur wenige Zentimeter beträgt.

Das bedeutet, wie wir unten sahen, eine beträchtliche Verringerung des Widerstandes.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Messungen bei etwa 300° lagen in der Größenordnung 10^{-6} A. Der spezifische Widerstand des Gefäßmaterials ist bei dieser Temperatur zu $3{,}6 \times 10^{6}$ bestimmt.

G. C. Schmidt hat Ströme gemessen von der Stärke $16 \cdot 10^{-12}$ A. Die Temperatur des oberen Teiles seines Leitgefäßes, das die Elektroden trug, war sicher höher als Zimmertemperatur. Aus Tabelle 1 ersieht man, daß der spezifische Widerstand des Glases bei diesen Temperaturen Werte von 10^{12} annimmt.

Es stehen also die von G. C. Schmidt gemessenen Stromstärken zu den in dieser Arbeit angegebenen Werten in genau demselben Verhältnis wie die spezifischen Leitfähigkeiten des Gefäßmaterials bei den geltenden Versuchstemperaturen.

Diese Tatsachen lassen wohl vermuten, daß die von G. C. Schmidt und Ch. Sheard gemessenen Leitfähigkeiten ausschließlich dem Glase und nicht den Salzdämpfen zuzuschreiben sind.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind nicht so überraschend, wenn man bedenkt, daß die Atomphysik von vornherein einem weitgehenden Zerfall des Salzdampfes in Thermionen zweifelnd gegenübersteht. Wenn auch Angerer und Müller in dem Absorptionsspektrum von Salzdämpfen die Anwesenheit von größeren Ionenkonzentrationen zu erkennen glauben, so geht doch aus einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Joos (Jena) hervor, daß in Wirklichkeit die Moleküle und nicht die Ionen die von Angerer und Müller beobachteten Erscheinungen bedingen.

[1]) Wiedem. Ann. 7, 592 (1879); 20, 719 (1883).
[2]) Wiedem. Ann. 9, 77 (1880).

Digitized by Google

Außer den hier mitgeteilten Versuchen wurden noch in einer Reihe sehr verschiedenartig geformter Gefäße, die vor allem das Verhältnis zwischen Glasoberfläche und Länge des Weges zwischen den Einschmelzstellen variierten, Versuche ausgeführt, mit deren Wiedergabe jedoch diese Zeitschrift nicht belastet werden soll[1]). Sie liegen durchwegs im Sinne der hier mitgeteilten Ergebnisse und lassen darüber hinaus auf eine „Aktivierung" der Glasoberfläche in bezug auf die elektrische Leitfähigkeit als Begleiterscheinung der Einwirkung von Salzdämpfen schließen.

Für die freundliche Bereitstellung eines Schleifengalvanometers sei den Carl Zeiß-Werken Jena und für die kostenlose Ausführung des glasbläsertechnisch außerordentlich schwierigen Kreuzapparates aus Supremax-Glas und die bereitwillige Übernahme häufiger Änderungen und Reparaturen an den Leitgefäßen Herrn Dr. Prausnitz bei den Jenaer Glaswerken Schott & Gen. auch hier herzlichst gedankt.

(Eingegangen 23. Januar 1929.)

[1]) Sie sind einzusehen bei Hugo Querengässer, „Beitrag zur Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Salzdämpfe", Inaugural-Dissertation, Jena 1926. (Gedruckt bei O. Thiele, Halle a. S. 1928.)

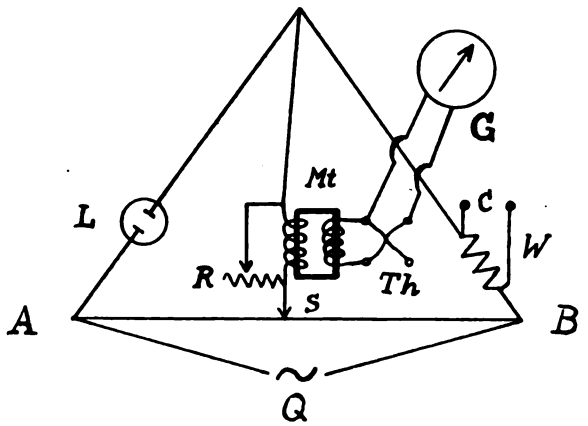
DIE AUSFÜHRUNG VON LEITFÄHIGKEITSTITRATIONEN UND DIE MESSUNG VON ELEKTROLYTWIDERSTÄNDEN NACH EINER VISUELLEN METHODE.

Von *G. Jander* und *O. Pfundt.*

Allgemeines Chemisches Laboratorium der Universität Göttingen, Anorganische Abteilung.

1. Allgemeines.

Im Laufe der letzten Jahre haben wir eine Apparatur ausgearbeitet, die es gestattet, auf bequemerem und schnellerem Wege Leitfähigkeitstitrationen nach einer visuellen Methode statt unter Zuhilfenahme eines Telephons auszuführen[1]). Das zuerst angewandte Verfahren gestattete noch nicht, ebenso auch einfache Widerstandsmessungen an Elektrolytlösungen auszuführen; eine inzwischen konstruierte neue Apparatur[2]) läßt sich jedoch mit Vorteil dazu verwenden, wie die weiter unten wiedergegebenen Messungen zeigen.



AB Meßdraht, 25—40 Ω
S Schleifkontakt
L Leitfähigkeitsgefäß
W Vergleichswiderstand
Mt Meßtransformator
R Empfindlichkeitsreglung
Th Thermokreuz
G Galvanometer
Q Stromquelle
C Klemmen zum Anschluß von Kondensatoren bzw. von weiteren Vergleichswiderständen nach Abschalten von *W*.

Fig. 1.

Im Laufe der Zeit sind eine Reihe von Hilfsmitteln angegeben worden, die eine visuelle Feststellung des Minimums möglich machen. Hierzu sind verschiedene Wege beschritten worden. Der einfachste, die Einfügung eines der üblichen Wechselstrominstrumente in den Brückenzweig, scheitert an deren Unempfindlichkeit[3]). Infolgedessen ist man darauf angewiesen, entweder den Wechselstrom durch Kommutieren von Gleichstrom zu erzeugen[4]) und den letzten zu messen, oder den Wechselstrom gleichzurichten bzw. auf irgendeine Weise einen Gleichstrom zu erzeugen, der zu dem Wechselstrom in bestimmter Beziehung steht. Hierzu stehen sowohl mechanische[5]) wie elektrische[6]) Hilfsmittel zur Verfügung. Wir benutzen dazu ein Thermokreuz und neuerdings auch einen rotierenden Kommutator[7]), der auf die Achse eines kleinen Motorgenerators — der Stromquelle für den Wechselstrom — aufgeschoben ist. Da es sich hier wie bei der direkten Stromentnahme aus einem Wechselstromnetz um relativ niedrige Frequenzen handelt, wird man zur Verminderung der Polarisation — insbesondere bei Widerstandsmessungen — Leitfähigkeitsgefäße mit großen Elektroden verwenden.

2. Die Apparatur mit Thermokreuz.

a) Einrichtung der Apparatur.

Für die Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen unter Verwendung eines Thermokreuzes hat sich die in der Fig. 1 wiedergegebene Schaltung bewährt. An Stelle des Telephons ist ein kleiner Transformator (*Mt*) in die Brückenschaltung eingefügt, an dessen Sekundärseite der Hitzdraht eines Thermokreuzes (*Th*) liegt. Die durch die Stromwärme hervorgerufene Thermospannung wird mit einem Galvanometer *G* — am besten mit einem Spiegelgalvanometer — gemessen. Um Überlastungen beim Einstellen der Apparatur oder bei großen Leitfähigkeitsänderungen zu vermeiden, liegt parallel der Primärspule des Meßtransformators ein ausschaltbarer Regulierwiderstand (*R*), mit dem der Stromanteil, der den Transformator durchfließt, reguliert werden kann. Einige Aufmerksamkeit verlangt in dieser Schaltung die Stromquelle (*Q*)

Digitized by Google

für den Wechselstrom. Da die Titrationen nach einer Ausschlagmethode und nicht nach der von der Spannung unabhängigen Minimummethode erfolgen, ist eine konstante Spannung erforderlich. Zur Entnahme des Meßstromes aus einem Wechselstromnetz dient ein Anschlußgerät[2]), dessen wesentlicher Teil ein kleiner Transformator ist. Mit Hilfe eines eingebauten Voltmeters wird die Spannung bei den Messungen kontrolliert und nötigenfalls durch ein Potentiometer reguliert. Ist kein Wechselstromnetz vorhanden, so ist ein kleiner Umformer die geeignetste Stromquelle. Von der Verwendung eines Induktionsapparates müssen wir nach den im Laufe der letzten Zeit gesammelten Erfahrungen abraten.

b) Titrationen.

Was die Ausführung von Titrationen mit der beschriebenen Einrichtung angeht, so sei hier kurz folgendes angegeben. Zu Beginn einer Titration wird der Brückenkontakt auf eine geeignete Stelle eingestellt und während der ganzen Titration nicht verstellt. Die Änderungen der Leitfähigkeit der titrierten Lösung bewirken infolgedessen entsprechende Ausschlagsänderungen des Galvanometers, und zwar sind bei konstanter Spannung diese Ausschläge infolge der Eigenart des Thermokreuzes dem Quadrat der Leitfähigkeit proportional. Trägt man auf der Galvanometerskala gleich die Wurzeln aus den Ausschlägen auf, so kann man die abgelesenen Werte direkt zum Zeichnen der Analysenkurve verwenden, die den Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit vom Reagenszusatz wiedergeben soll. Diese visuelle Methode führt erheblich schneller zum Ziel als das Arbeiten mit dem Telephon. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

Zu analytischen Zwecken wird man die Leitfähigkeitstitration dann heranziehen, wenn die üblichen Titrationsmethoden nicht zum Ziele führen und infolgedessen langwierigere Verfahren angewandt werden müßten. Es sei in diesem Zusammenhang auf einige Fälle hingewiesen, in denen mit Vorteil das visuelle Verfahren angewandt werden konnte: Eine Bestimmung des Sulfatgehaltes von Wasser durch Titrieren mit Bariumacetat[1b]); eine in kürzester Zeit durchführbare titrimetrische Kaliumbestimmung[1c]); die gleichzeitige Bestimmung starker und schwacher Säuren nebeneinander[1d]); eine alkalimetrische Bestimmung von Phenolen[1e]); ferner die Titration von Ammonsalzen mit Natronlauge[1f]); schließlich die Bestimmung von freier Säure, Phosphat und Ammoniak in der Lösung eines Mischdüngers durch eine einzige Titration mit Lauge[1f, g]).

c) Widerstandsmessungen.

Etwas weniger einfach als Titrationen gestalten sich Widerstandsmessungen mit der Thermokreuzapparatur. Das Minimum ist mit dem Thermokreuz nicht direkt einstellbar; es läßt sich aber trotzdem genau finden, indem man zwei Punkte bestimmt, bei denen das Galvanometer — gleiche Meßspannung vorausgesetzt — den gleichen Ausschlag zeigt. Das Mittel beider Stellungen ist das Minimum. Die Übereinstimmung mit der Telephonmethode ist gut; bei den Messungen betrugen innerhalb des untersuchten Bereiches (25 Ω bis 6000 Ω) die Unterschiede bis zu einigen Zehntelmillimetern. Als Meßinstrument diente ein Spiegelgalvanometer. Mit einem Detektor als Gleichrichter war das Minimum bei Widerständen von 100 Ohm auf $^1/_2$ bis 1 mm, bei 1000 Ohm auf 1 bis 2 mm genau auch direkt einzustellen. Die Meßspannung betrug dabei 13 bis 14 Volt.

Grundsätzlich ist mit der Thermokreuzapparatur noch ein anderes Verfahren der Widerstandsmessung möglich, nämlich die Skala des Galvanometers für eine bestimmte Spannung und eine konstante Brückenstellung in Ohm zu eichen. Erfahrungen mit dieser Methode liegen jedoch nicht vor.

3. Die Apparatur mit Synchrongleichrichtung.

a) Allgemeines.

Die ersten Versuche der Verfasser mit einer Synchrongleichrichtung für die Zwecke der visuellen Leitfähigkeitstitration liegen bereits einige Jahre zurück. Inzwischen ist sie so weit entwickelt, daß die Titrationen sich mit der neuen Apparatur ebensogut wie mit der älteren ausführen lassen. Der Vorteil der Synchrongleichrichtung ist, daß die Empfindlichkeit über den ganzen Meßbereich gleich groß ist. Infolgedessen kann auch das Ausschlagsminimum scharf eingestellt werden. Außerdem wirken sich Spannungsschwankungen nicht in dem Maße aus, wie bei der Thermokreuzgleichrichtung, so daß bisher ohne Nachteil auf die Kontrolle und das Regulieren der Meßspannung verzichtet werden konnte. Diese Tatsache sei als besonderer Vorteil unterstrichen. Wesentlich ist auch, daß es sich hier nicht um die Messung von Spannungen, sondern von Strömen handelt, was viel günstiger ist. Man kann einfache, nicht besonders empfindliche Zeigerinstrumente (mit Spitzenlagerung) verwenden. Das für die Titrationen z. Z. benutzte Galvanometer gibt mit 2 mA einen Ausschlag von 100 Skalenteilen. Daraus ergibt sich eine Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ A. Für die Messung von hohen Widerständen verwandten wir ein kleines Nullinstrument mit etwa der zehnfachen Empfindlichkeit[2]). ($1{,}5 \cdot 10^{-6}$ A, bei einem Widerstand von 340 Ohm.) Als Stromquelle für den Wechselstrom dient ein kleiner Motorgenerator, der aus dem Licht- und Kraftnetz gespeist wird; zum Antrieb dient dementsprechend entweder ein Gleichstrom- oder ein Wechselstrommotor. Auf dessen Achse ist auch der Kommutator befestigt, der die Verwendung des Drehspulgalvanometers in der Brückenleitung ermöglicht.

Digitized by Google

b) Titrationen.

Das Titrieren geschieht in entsprechender Weise wie bei der Thermokreuzgleichrichtung. Zuerst sucht man bei kleiner, allmählich auf den Höchstwert gesteigerter Empfindlichkeit das Minimum. Ob man danach für die Titration die Brückenstellung so läßt, hängt von dem Verlauf der zu erwartenden Kurve ab. Sinkt die Leitfähigkeit zu Anfang, so wird man einen entsprechenden Anfangsausschlag einstellen, steigt sie, so reguliert man den Zeiger auf einen niedrigeren Skalenteil ein, damit er während der Titration innerhalb der Skala den Leitfähigkeitsänderungen folgen kann. Nötigenfalls muß dazu bei großen Leitfähigkeitsänderungen die Empfindlichkeit des Galvanometers durch einen parallel geschalteten Widerstand herabgesetzt werden. Die während des Titrierens abgelesenen Ausschläge sind praktisch proportional der Leitfähigkeit und werden direkt in das Koordinatensystem eingetragen.

c) Widerstandsmessungen.

Wie bereits im Anfang mitgeteilt, ist mittels Synchrongleichrichtung eine direkte Bestimmung des Minimums mit großer Schärfe möglich. Zu den Versuchen, die in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind, diente eine Gefälldrahtbrücke mit einem Widerstand von 230 Ohm. Bei kleinen und mittleren Widerständen reicht zur Bestimmung des Minimums das gewöhnliche, zu Titrationen dienende Galvanometer aus. Handelt es sich um Widerstände von mehreren tausend Ohm, so empfiehlt sich die Anwendung des empfindlicheren Nullinstrumentes. Zur Grobeinstellung vermindert man dessen Empfindlichkeit durch einen parallel geschalteten kleinen Widerstand. Die Reproduzierbarkeit der Einstellungen ist gut.

Nr.	Widerstand		Differenz %	Vergleichswiderstand Ohm
	Telephon	Visuell		
1	33,50	33,47	0,09	50
2	53,83	53,76	0,13	70
3	253,0	252,8	0,08	300
4	702,9	702,1	0,11	600
5	23920	23910	0,04	10 000
6	20160		—	20 000
7	52880		—	50 000

(Es mag auffallen, daß der Sinn der Differenz gegenüber der Telephonmethode stets der gleiche ist; der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, daß infolge der relativ geringen Wechselzahl des Meßstromes das Leitfähigkeitsgefäß polarisiert wird und der Polarisationsstrom infolge einer kleinen Unsymmetrie unseres Gleichrichters das Nullinstrument beeinflussen konnte. Die Unterschiede in der Brückenstellung bei den beiden Methoden betrugen aber im Höchstfalle $^1/_{2500}$ der Meßdrahtlänge.) Die Elektroden des Gefäßes für die Messungen 3 bis 7 waren je etwa 4 cm[8] groß, für 1 und 2 etwa 10 cm[8]. Bei der Messung 5 verursachte eine Verschiebung des Brückenkontaktes um $^1/_{1000}$ der Meßdrahtlänge eine Ausschlagsänderung von 1 Skalenteil; bei einem Vergleichswiderstand von 20 000 Ohm war die Empfindlichkeit noch etwas mehr als halb so groß.

Wir glauben nach diesen Versuchsergebnissen, daß die Widerstandsmessung mit visueller Ablesung des Minimums unter Verwendung der beschriebenen Hilfsmittel in vielen Fällen den Vorzug vor der Telephonmethode verdient, zumal bei nicht wenigen Beobachtern das Gehör bei der Unterscheidung geringer Lautstärken versagt. Auch wenn das nicht der Fall ist, dann ist nicht immer ein genügend ruhiger Raum vorhanden, in dem die Messungen mit dem Telephon auf die Dauer ohne Störungen ausgeführt werden können.

Anmerkungen.

[1a]) O. Pfundt, Dissertation, Göttingen 1925.

[1b]) Fehn, Jander und Pfundt; Ztschr. ang. Chem. **42**, 158 (1929).

[1c]) Jander und Pfundt, Die Chemische Fabrik **1**, 435 und 446.

[1d]) Jander und Pfundt, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **153**, 219 (1926).

[1e]) Wird noch veröffentlicht. (Ber.)

[1f]) Jander und Pfundt, Ztschr. angew. Chem. **39**, 856 und 1557 (1926).

[1g]) Eine zusammenhängende Darstellung des ganzen Gebietes findet man in Band 26 der Sammlung „Die Chemische Analyse", Verlag F. Enke, 1929: G. Jander und O. Pfundt, „Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen".

[2]) Die Apparate werden von der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen hergestellt und sind von dieser (oder von der Vereinigung Göttinger Werke) vollständig oder in einzelnen Teilen zu beziehen.

Eine Beschreibung erfolgt demnächst in der Zeitschrift „Die Chemische Fabrik".

[3]) Schwache Wechselströme können mit dem „optischen Telephon" erkannt werden; M. Wien, Ann. d. Physik u. Chem. **278** (N. F. **42**), 1891.

[4]) Treadwell und Janett, Helv. Chim. A. VI, 734 (1923).

[5]) Pfleiderer, Ztschr. Elektrochem. 925 (1913).

[6]) Treadwell, Helv. Chim. A. VIII, 89 (1925); Ferner P. A. Thießen, Ztschr. Elektrochem. **30**, 437 (1924).

[7]) Diese Art der Gleichrichtung ist bei der Firma Ruhstrat entwickelt worden.

Göttingen, den 18. Januar 1929.

(Eingegangen 22. Januar 1929.)

Digitized by Google

ZUM PROBLEM DER BESTIMMUNG DES REIFUNGSSILBERS IN PHOTOGRAPHISCHEN EMULSIONEN.

(ZU DEN BEMERKUNGEN VON HEINZ KIESER.)

Von *Fritz Weigert* und *Franz Lühr*.

Herr Kieser[1]) hat auf Grund von früher mitgeteilten Versuchen[2]) die Behauptung aufgestellt, daß das von uns in photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionen aufgefundene[3]) metallische Silber in Wirklichkeit Schwefelsilber ist, und daß unsere Analysenresultate „durch je nach den Fixierbedingungen wechselnde Mengen an Silbersulfid gefälscht" sind. Wir halten die von Kieser beschriebene Analysenmethode, wie aus seiner Beschreibung[4]) hervorgeht, für so unsicher, daß die Übertragung der Ergebnisse auf die Arbeiten anderer Autoren unzulässig erscheint.

Da in der nächsten Zeit die ausführliche Mitteilung unserer Methoden im Druck[5]) erscheinen wird, beschränken wir uns hier auf einige kurze Bemerkungen:

1. Wir haben nachgewiesen, daß wir kein Silbersulfid, sondern Silber zur Analyse brachten, indem wir fein verteiltes wirkliches Silbersulfid unter den Bedingungen der anderen Versuche untersuchten.

2. Die Bedingungen für eine Entstehung von Schwefelsilber auf dem von Kieser vermuteten Wege[1]) waren bei unseren Versuchen denkbar ungünstige, weil wir sehr fein verteiltes Halogensilber in Gelatine untersuchten. Kieser verarbeitete dagegen bindemittelfreies sehr grobkörniges Material.

3. Bei unseren Versuchen kam niemals Thiosulfat mit überschüssigen Silberionen in Berührung, da die Auskopierschichten, die den „Silberkörper" enthielten, vor dem Fixieren nach dem Vorschlag von Eggert und Noddack[2]) mit Bromkaliumlösung behandelt wurden, so daß das Thiosulfat auf den „Bromkörper" wirkte.

4. Die von uns beobachtete Veränderung des Silberwertes beim Erwärmen und Reifen der Emulsion weist nur auf Silber und nicht auf Silbersulfid hin.

5. Die von Kieser uns zugeschriebene Behauptung, „daß es Reifungskeime nur an der Kornoberfläche gibt"[3]), steht in keiner unserer Arbeiten. Dagegen wird die gegenteilige Vorstellung seit Jahren von dem einen von uns (W.) diskutiert.

Auf die theoretischen Schlußfolgerungen Kiesers einzugehen erübrigt sich bei der Unzulänglichkeit ihrer experimentellen Grundlagen.

Universität Leipzig.

[1]) H. Kieser, Ztschr. Elektrochem. **35**, 51 (1929); Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 305 (1929).

[2]) H. Kieser, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem **26**, 1 (1928).

[3]) F. Weigert und F. Lühr, Naturwiss. **15**, 788 (1927); Ztschr. Elektrochem. **34**, 605 (1928).

[4]) H Kieser, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 44 (1928).

[5]) F. Lühr, Dissertation Leipzig 1928.

[1]) H. Kieser, Ztschr. Elektrochem. **35**, 52, Spalte 2 unten.

[2]) J. Eggert und W. Noddack, Ztschr. Physik **31**, 931 (1925).

[3]) Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. **26**, 308 (1929).

ÜBER HÖHERE WERTE VON $\frac{e}{m}$, ERHALTEN MIT EINER THOMSON-VAKUUMRÖHRE.

Von *Satyendra Ray* in Lucknow (Indien)[1]).

Im „Journal of Scientific Instruments" sind die mit einer Thomson-Röhre erhaltenen zunehmenden Werte von $\frac{e}{m}$ beschrieben worden[2]). Man nimmt an, daß die erhaltenen Partikeln um so kleiner sind, je höher der Wert des Verhältnisses von Ladung und Masse ist. Wenn sowohl negative wie auch positive Teilchen mit dem Apparat zu erhalten sind, indem man die Richtung der Entladung umkehrt, und wenn für die negativen Teilchen der Wert von $\frac{e}{m}$ nicht im geringsten eine Konstante ist, ist man vielleicht völlig gerechtfertigt, sie als „Ionen" anzusehen, deren Charakter, als durch den Wert von $\frac{e}{m}$ bestimmt, mit der Beschaffenheit des Vakuums variiert.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß das sogenannte Elektron, von dem man annimmt, daß es in den negativen Strahlen mit dem Apparat erhalten wird, in der Geschichte der Physik von Sir Arthur Schuster für die Atome des Stickstoffs gehalten wurde. Dagegen ist die Annahme der Isotopen von Aston auf die Voraussetzung gegründet,

[1]) Übersetzt von Herbert Daecke, Hamburg 23.

[2]) Journ. scient. instr. **3**, 379—381 (1926), Nr. 11. On progressively high values of $\frac{e}{m}$ obtained with a Thomson vacuum tube. — Im Laufe von 3 Monaten stiegen die $\frac{e}{m}$-Werte dauernd von $0{,}8 \cdot 10^7$ bis auf $4 \cdot 10^7$ el. magn. E., während zugleich die Röhre immer härter wurde. Verf. glaubt diese Zunahme darauf zurückführen zu können, daß die Störungen durch positive Raumladungen, die durch Ionisierung der Restgasmoleküle erzeugt werden, mit der Zeit immer geringer werden. D. Ü.

Digitized by Google

daß die Teilchen, die in der Thomson-Röhre erhalten werden, die „Elementarquanten" der Elektrizität sind. Sie sind nicht Atome, wie Sir Arthur Schuster vermutete, sondern „Konstituenten der Atome" und Elektrizitätsquanten, über die hinaus es physikalisch unmöglich war, noch kleinere zu erhalten. Wenn also der Wert $\frac{e}{m}$ nicht konstant wäre, und wenn kleinere Werte der Elektronenladung zulässig sind, indem man für die sogenannten Elektronen eine komplexe „Ionenstruktur" annimmt, so ist es leicht einzusehen, daß Astons Resultate so interpretiert werden können, daß sie die Existenz dieses kleineren Wertes des Elektrons, als es gewöhnlich angenommen wird, anzeigen, und daß sie vollständig erklärt werden können, ohne in irgendeiner Weise die Variabilität der atomistischen Massen vorauszusetzen.

Astons Resultate zeigen einen Unterschied in der Masse von der Ordnung 1 : 200. Man braucht nur anzunehmen, daß das Elektron $\frac{1}{200}$ seines bekannten Wertes $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. E. ist, so können die ganzen Astonschen Resultate unserer Annahme des zu hohen Wertes der Elektronenladung entsprechend erklärt werden. In diesem Zusammenhang ist Daeckes[1]) Schätzung des Elektronenwertes aus statistischen Überlegungen äußerst interessant. Er weist darauf hin, daß der wahrscheinlichste Wert der Elektronenladung $\frac{1}{19}$ desjenigen Wertes ist, der von Millikan angegeben wird[2]). Wenn man nur zu einem Werte heruntergeht, der annähernd $\frac{1}{10}$ des Wertes von Daecke ist, so können Astons Experimente interpretiert werden als Beweis für den Zahlwert des wahren Elektrons, der $\frac{1}{200}$ seines angenommenen Wertes ist.

Um möglichst hohe Werte von $\frac{e}{m}$ zu erhalten und das bereits beschriebene fortschreitende Ansteigen zu beschleunigen, ließ man die Wimshurstmaschine so lange wie möglich zwischen aufeinanderfolgenden Bestimmungen des Wertes von $\frac{e}{m}$ ununterbrochen laufen, wobei Sorge dafür getragen wurde, daß die Richtung des elektrostatischen Feldes zwischen den Kondensatorplatten während der Erregung der Kathodenstrahlen nicht umgekehrt wurde. Man fand, daß der Wert von $\frac{e}{m}$, durch die statische Ablenkung gefunden, auf das 8fache des angenommenen Wertes gestiegen war, während die anfängliche Ablenkung, nach einer Schätzung mit den Augen, nicht weniger als das 8fache des Endwertes war[1]). Der wahre Wert von $\frac{e}{m}$ war dann, nach der geringsten Schätzung, von der Größenordnung des 64fachen des gewöhnlich angenommenen Wertes ($1{,}773 \cdot 10^7$ el. magn. E.) Mit diesem hohen Werte wechselte die anfängliche Ablenkung ihr Zeichen beim Übergang in den Endwert, indem der Elektronenstrom über die unabgelenkte Stellung zu fast gleicher Ablenkung auf der andern Seite hinüberstrich, bevor er die endgültige Stellung einnahm.

Als dieses Vakuum erreicht war, fand man auch, daß der Kathodenstrom dadurch ausgelöscht werden konnte, daß man die Finger rund um die Schleife in der Glasröhre gegenüber der Kathode legte, während der Strom sich in mehr als zwei Ströme teilte, wenn man die Handfläche zwischen Kathode und Anode legte.

Werte von $\frac{e}{m}$, die über das 64fache des angenommenen Wertes hinausgingen, konnten nicht erhalten werden[2]). Während man den großen Wert der anfänglichen Ablenkung beobachtete und ihn roh schätzte, sah man einen Funken in der Nähe einer der Kondensator-Klemmschrauben, und man fand, daß die Röhre in der Nähe der Kondensator-Klemmschrauben gesprungen war. Vier Sprünge waren geschweift gestaltet und glichen sehr dem Spiegelbild des Integrationszeichens, zwei oben und zwei unten, wobei die Haken an der Spitze der unteren fast ein rechter Winkel waren und alle vier Risse in derselben Ebene durch die Stäbe lagen, die die Kondensatorplatten tragen. Die Spannung zwischen den beiden Platten war nur 200 Volt, und die Entladung der Wimshurstmaschine verlief sehr glatt. Daß die Spannung in der Glasröhre

---

[1]) Physikal. Ztschr. **25**, 624—631 (1924); Ztschr. Physik **31**, 552—575 (1925); Phil. Mag. **50**, 637—644 (1925), vgl. auch Ztschr. Physik **36**, 143—146 (1926).

[2]) Dies muß etwas berichtigt werden. Meine mathematisch-statistischen Resultate weisen dem Werte $\frac{e}{19}$ keine Sonderstellung zu. Ich konnte folgendes behaupten: Die Annahme, daß sich die Subelektronen in der Form $\frac{m}{n} \cdot e$ darstellen lassen, wo der Nenner n nicht allzu groß und $m < n$ ist, besitzt größere Wahrscheinlichkeit als jede andere Annahme. Ich habe allzu große Nenner nur deshalb von meiner Untersuchung ausgeschlossen, weil mir für deren statistische Behandlung die Genauigkeit der experimentellen Resultate, die ich zugrunde legte, nicht groß genug schien. An sich halte ich es durchaus für möglich, daß auch noch kleinere Bruchteile als $\frac{e}{19}$ unter den Subelektronen statistisch nachgewiesen werden können, falls die beobachteten Ladungswerte eine größere Genauigkeit besitzen. D. Ü.

[1]) In der oben zitierten Arbeit im "Journal of Scientific Instruments" war bei der Ablenkung die Anfangsstellung des Lichtflecks auf dem Schirm nur doppelt so weit von der Nullstellung entfernt wie die endgültige Stellung, in die der Lichtfleck nach etwa einer Sekunde zurückgegangen war, und die zur Bestimmung des $\frac{e}{m}$-Wertes benutzt wurde. D. Ü.

[2]) In einem Brief vom 16. 6. 27 teilt mir Herr Satyendra Ray mit, daß mit einer andern Thomson-Röhre Werte von $\frac{e}{m}$ erreicht worden sind, die 80mal so groß wie der Standardwert waren. D. Ü.

Digitized by Google

dem unbedeutend vermehrten Druck nachgab, scheint die einzige Erklärung für das Versagen des Apparates zu sein, ohne welches es möglich gewesen wäre, Werte von $\frac{e}{m}$ zu erhalten, die in der Nähe eines Wertes liegen, der 200 mal so groß ist wie der angenommene.

Lucknow (Britisch-Indien), Universität. 1. November 1926.

(Eingegangen 11. April 1928.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 6, S. 146. Schleicher: Die Fortschritte der Elektroanalyse.

Ann. der Physik (5) 1 (1929), Nr. 2, S. 195. Blumentritt: Genauere Berechnung des Wienschen Spannungseffektes bei Elektrolyten.

Naturwiss. 17 (1929), Nr. 5, S. 86. Mecke: Über die Berechnung der Potentiale der Halogenionen aus ihrer Ultravioletabsorption in wäßriger Lösung.

Nr. 6, S. 100. Keller: Über Mikro-Elektroanalyse.

Ztschr. Physik 52 (1929), Nr. 9/10, S. 695. Salessky: Über die Anfangsleitfähigkeit von Gips und Steinsalz.

Journ. prakt. Chem. [2] **121** (1929), Nr. 1/3, S. 1 und S. 27. Nietz: Quantitative elektrolytische Reduktionen. Teil I: Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem. Teil II: Reduktion der Salpetersäure.

Ztschr. f. analyt. Chemie 76 (1929), Nr. 7/8, S. 277. Brintzinger und Schieferdecker: Die potentiometrische Bestimmung des Titans in Gegenwart anderer Metalle, insbesondere von Eisen.

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 1, S. 1. Partridge: Ein Vakuumröhren-Potentiometer für schnelle E.M.K.-Messungen.

S. 39: Brann und Clapp: Die elektrometrische Titration von Mangan nach der Volhard-Methode.

S. 175. Crowell und Kirschman: Die potentiometrische Bestimmung von achtwertigem Osmium.

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 1, S. 194. Maier: Zellen mit Oxydelektroden von Cd, Cu, Sn und Pb.

S. 223. Nielsen und Liebhafsky: Bemerkung über die Bestimmung der Aktivität einer Substanz aus der Aktivität einer anderen durch eine Zelle, in der sich zwei Flüssigkeiten berühren.

Proc. Nat. Acad. of Sciences 14 (1928), Nr. 12, S. 936. Elder und Wright: p_H-Messung mit der Glaselektrode und dem Vakuumröhren-Potentiometer.

Transactions of the Faraday Soc. 25 (1929), Nr. 2, S. 53. Jsaacs und Partington: Konzentrationszellen in Äthanol: Na- und K-Jodid.

Journ. Chem. Soc. 1929, Januar-Heft, S. 162. Howell: Molekularstruktur in Lösung. IV. Die Dichten, Viskositäten und elektrischen Leitfähigkeiten von wässerigen Lösungen von Cobaltchlorid und Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Compt. rend. 188 (1929), Nr. 5, S. 388. Darmois: Über die optische Drehung der Tartrate organischer Basen; Beitrag zum Studium der starken Elektrolyte.

Chem. Weekbl. 25 (1928), Nr. 51, S. 706. Pieters: Woodsche Legierung als Kathodenmaterial bei Elektrolysen.

Chimie et Industrie 1928. Sonder-Heft, S. 129. Lassieur: Anwendung der Schnellmethode bei der Elektroanalyse mit eingestelltem Potential auf technische Legierungen.

Journ. chim. Ukraine. Wiss. u. techn. Teil (russ.) 3 (1928), S. 237. Rabinowitsch: Über die Natur der elektrolytischen Dissoziation. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 6, S. 726).

II. Angewandte Elektrochemie.

Chemiker-Ztg. 52 (1929), Nr. 13, S. 129. Pfanhauser: Die Kontrolle der Stromdichte in galvanischen Bädern.

Naturw. 17 (1929), Nr. 5, S. 85. de Haas: Neue Suprakonduktoren.

Metallbörse 19 (1929), Nr. 12, S. 313. Vogel: Kieselfluorwasserstoffsäure oder Dithionsäure als Elektrolytbildner für die Bleiraffination durch Elektrolyse (Schluß in Nr. 14, S. 369).

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 4, S. 88. Drossbach: Zur Konstruktion technischer Apparate für die Schmelzflußelektrolyse.

Ztschr. techn. Physik 9 (1928), Nr. 7, S. 241. Ornstein, Willemse und Mulders: Untersuchungen über dielektrische Verluste von Transformatorölen. I. [Elektrolyse des Öles.]

10 (1929), Nr. 2, S. 52. Márton und Rostás: Über die elektrolytische Herstellung von Photozellen und deren Verwendung. [Anwendung der Glaselektrolyse.]

Journ. Chem. Soc. 1928, Dezember-Heft, S. 3163. Bannister: Oberflächen-Oxydation von Al, Wo und Mo. [Färbung durch anodische Behandlung.] (Ref. in Metallbörse **19** (1929), Nr. 15, S. 399).

1929, Januar-Heft, S, 85. McAulay und Bastow: Das elektrische Verhalten der Oberflächen von Eisen während der Korrosion.

Digitized by Google

S. 92. Evans: Die Passivität von Metallen. II. Das Brüchigwerden des Schutzfilms und die Entstehung von Korrosionsströmen.

S. 111. Evans: Der Mechanismus der Korrosion.

Ind. Engin. Chem. 21 (1929), Nr. 1, S. 40. Monrad und Badger: Siedepunkte von elektrolytisch gewonnenen kaustischen Lösungen.

Journ. four. électr. 38 (1929), Nr. 1, S. 9. de Mulinen: Elektrische Öfen System Brown-Boveri mit elektrohydraulischer, automatischer Elektroden-Einstellung,

Plating-Revue Technique de l'Electroplastie 1928, November-Heft. A.-D.: Elektrolytische Verchromung.

Longchamp: Die neue Technik des Elektroplattierens.

M.G.: Analyse von Nickelbädern. (Ref. in Bull. Am. Electrochem. Soc. 1929, Januar-Heft.)

Lechner.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. f. angew. Chemie 42 (1929), S. 212. F. Feigl: Reaktionshemmung und Reaktionsbeschleunigung bei analytischen Arbeitsmethoden.

Ztschr. physikal. Chem. A 139 (1928), S. 397. M. Bodenstein: Monochloramin und Hydrazin. II. Bildung von Hydrazin und Zersetzung von Monochloramin in ammoniakalischer Lösung. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 735.)

Ztschr. physikal. Chemie B 2 (1929), S. 1. H. v. Wartenberg und G. Schultze: Die Einwirkung atomaren Wasserstoffs auf Kohlenwasserstoffe.

S. 161. N. Semenoff: Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit,

S. 207. H. Kallmann und F. London: Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen.

S. 264. L. S. Kassel: Der thermische Ozonzerfall bei kleinen Drucken.

Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin 1928. S. 490. M. Bodenstein: Kettenreaktionen. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 718).

Deutsche Forschungsgemeinschaft 1928, Heft 3. R. Schenck: Die Eigenschaften der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten.

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), S. 22. J. A. Pierce: Untersuchung der Reaktion zwischen NO und H_2S.

Transactions of the Faraday Soc. 25 (1929), S. 59. J. N. Brönsted und W. F. K. Wynne-Jones: Säurekatalyse bei hydrolytischen Reaktionen.

Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), S. 7. A. F. Benton und J. C. Elgin: Synthese von Wasser an Silber. II. Aktivierungsenergie und Mechanismus.

S. 54. L. S. Kassel: Eine weitere Prüfung der Strahlungshypothese.

Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1. W. A. Stringfellow: Die thermische Zersetzung von Ammoniak mit besonderer Berücksichtigung des Vorhandenseins von aktiven und inaktiven Phasen von Ammoniak.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47 (1928), S. 989. E. H. Reerink: Der Zerfall des $COBr_2$. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 966.)

Journ. chim. Ukraine 3 (1928), S. 177. S. Roginski und E. Schulz: Beitrag zur Katalyse fester Körper durch feste Körper. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 967).

Roczniki Chemyi 8 (1928), S. 445. W. Heller: Über die Geschwindigkeitskonstante von kinetischen Prozessen in heterogenen Systemen als Funktion der Temperatur und der Intensität des Rührens. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 718).

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. B II (1929), S. 262. G.-M. Schwab und E. Pietsch: Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. II. Über einen experimentellen Fall der Adlineation.

Kolloid-Zeitschr. 47 (1929), S. 98. J. Tillmans, P. Hirsch und K. Schilling: Adsorption von Kohlensäure durch Ferrihydroxyd.

Proc. Roy Soc. London A 122 (1929). W. C. Palmer: Einige Adsorptionsisothermen für eine ebene Platinoberfläche.

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), S. 69. P. S. Olmstead: Die Wirkung von Gasen auf den Widerstand von körnigen Kohle-Kontakten.

Journ. Russ. phys. chem. Gesellsch. 60 (1928), **Chem. Teil.** S. 859. M. Dubinin: Zur Frage der Adsorptionskohle. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 980).

S. 1173. E. Alexejewski: Die Wirkung der Bestrahlung durch die Quarzlampe auf die Adsorptionsfähigkeit einiger Adsorbenden. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 975.)

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 168. E. Ferber: Die katalytische Hydrierung organischer Verbindungen.

Naturw. 17 (1929), S. 71. W. Hückel: Katalyse mit kolloiden Metallen. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Bd. 6. Akadem. Verlagsanstalt 1927, VIII.)

Ber. 62 (1929), S. 339. N. D. Zelinsky und R. Lewina: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe.

Digitized by Google

Ztschr. physik. chem. Unterr. 42 (1929), S. 16. H. Zeitler: Schulversuche zur NH_3-Synthese über Kalkstickstoff. CeO_2 und Pt-Asbest als Katalysator bei NH_3-Oxydation. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1077.)

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 61. P. K. Frolich, M. R. Fenske und D. Quiggle: Untersuchungen an Kupferkatalysatoren, die aus gefälltem Hydroxyd hergestellt sind. I. Aktivität als Funktion der Fällungstemperatur.

S. 187. P. K. Frohlich, M. R. Fenske, L. R. Perry und N. L. Hurd: Untersuchungen an Kupferkatalysatoren, hergestellt aus gefälltem Hydroxyd. II. Vergleich von Natriumhydroxyd und Ammoniak als Fällungsagens.

S. 129. D. F. Smith und B. F. Branting: Das Gleichgewicht zwischen Methanol, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Vorläufige Mitteilung.

Journ. Chem. Soc. 1928, S. 3256. K. C. Bailey: Die Verzögerung von chemischen Reaktionen. II. Teil. Die Verzögerung der Veresterung durch alkalische Substanzen.

Ind. engin. Chem. 20 (1928), S. 694. P. K. Frolich, M. R. Fenske und D. Quiggle: Zersetzung von Methylalkohol durch Cu- und Zn-Katalysatoren. (Ref. in Bull. **46** [1929], S. 61).

Chem. News 138 (1929), S. 51. T. Kusama: Katalytische Oxydation des Naphthalins. (Nach Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **1** (1928), S. 105; ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 752.)

Bull. Inst. physical chem. Res. (Abstracts), Tokyo 1 (1928), S. 102. T. Watanabe: Giftwirkung einiger Substanzen auf den Eisenkatalysator bei der Zersetzung von Kohlenmonoxyd.

Chem. Abstr. 22 (1928), S. 3793. Bag: Wirkung der Luft auf einen Ni-Kontakt für die Ölhydrierung. Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Die Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. III. Bericht über die Tätigkeit der Anstalt für die Zeit vom 1. Januar 1922 bis 31. Dezember 1928. Vorbereitet von dem verstorbenen Direktor der Anstalt Geh. Reg.-Rat Dr. phil., Dr. med., Dr.-Ing. e. h. Theodor Paul; erstattet von Prof. Dr. med. et phil. F. Fischer, Priv.-Doz. Dr. phil. K. Täufel, Priv.-Doz. Dr. phil. R. Dietzel.

Demag-Nachrichten. Verlag: Demag-Aktiengesellschaft Duisburg.

Die Chemische Fabrik. Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker. Teil B, Heft 52 (1928).

Metallwirtschaft. Wochenschrift für das gesamte Interessengebiet der Nichteisenmetalle. Herausgeber: Dr. Georg Lüttke.

Deutsche Metallindustrie-Zeitung. Demizet-Verlag Francken & Lang G. m. b. H. Postversand Elberfeld.

Technischer Jahresbericht 1928 der A.E.G. In ihrem soeben erschienenen technischen Jahresbericht für das Jahr 1928 gibt die Allgemeine Elektrizitäts Gesellschaft einen Überblick über die technischen Leistungen des vergangenen Geschäftsjahres. Es werden darin zahlreiche Neuerungen und bemerkenswerte Schöpfungen aus den verschiedenen Arbeitsgebieten dieses Unternehmens behandelt. Dampfturbinen und Turbogeneratoren wurden in immer größeren Einheiten gebaut. Für die Entwicklung der deutschen Elektrizitätswirtschaft ist bezeichnend, daß von der A.E.G. allein für öffentliche Elektrizitätswerke Turbinen von insgesamt etwa 700000 kW Leistung in Auftrag genommen werden konnten. Wasserkraftanlagen des Inlandes und noch mehr des Auslandes wurden mit elektrischen Generatoren beliefert, die ebenfalls wachsende Baugrößen aufweisen. Von vollständigen Kraftwerksbauten wird das im Herbst 1928 in Betrieb genommene Kraftwerk Schulau erwähnt. Die Maschinen und Apparate zur Stromumformung und -verteilung sind in ihrer Entwicklung weiter fortgeschritten. Das Bestreben nach Erhöhung der Betriebssicherheit führte zu weitestgehender Anwendung von Schutzeinrichtungen. Auf dem Gebiete der Hochspannungskabel ist die Aufnahme der Fabrikation von 100 kV-Kabeln bemerkenswert. Zahlreiche Sonderantriebe für industrielle Zwecke wurden entwickelt und vervollkommnet. Elektrowärme-Geräte, lichttechnische Erzeugnisse und Installationsmaterial wurden durch zahlreiche Neuerungen ergänzt. Für elektrische Straßenbahnen des In- und Auslandes wurden die elektrischen Ausrüstungen geliefert. Elektrische Vollbahn-Lokomotiven für die Reichsbahn sind in größerer Zahl in Auftrag genommen worden. Im Dampflokomotivbau sind u. a. die Aufträge auf Umbau von Lokomotiven für Kohlenstaubfeuerung bemerkenswert, die zum Teil auch aus dem Ausland kamen. Der Absatz von Halbfabrikaten, Isolierstoffen und Nichteisenmetallen hat sich durch die Verbreiterung der Anwendungsgebiete beträchtlich gehoben.

Der Bericht ist durch zahlreiche Abbildungen und mehrere Kunstdruckbeilagen illustriert.

Thèses. Par Gabriel Valensi. 1re Thèse — Contribution a l'étude de l'action des gaz sur les métaux.

2e Thèse — Propositions données par la faculté.

Paris (Ve). Les Presses Universitaires de France. Boulevard Saint-Michel, 49.

Fortschritte der Kolloidchemie. Von **H. Freundlich.**

Auch H. Freundlich hat im Verlage Th. Steinkopff Dresden, ein Büchlein geschrieben, das sich Fortschritte der Kolloidchemie betitelt (Preis geheftet 5,50 M.). Entsprechend der Einstellung des Verfassers ist diese Abhandlung ganz auf physikalisch-chemischer Grundlage gehalten, und mit Recht, ist doch auf dem Gebiete der Kolloidchemie grundsätzlich Neues nur durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zu erreichen. So bilden die Kapitel über Oberflächenspannung und die damit zusammenhängende Adsorption, über das Grenzflächen- oder elektrokinetische Potential, Koagulation und ihre Geschwindigkeit, Untersuchungen über Grenzflächengrößen und ihre Veränderung, optische Erscheinungen an kolloiden Lösungen den Hauptteil des Buches, es fehlen aber auch nicht neuere Arbeiten über die Beständigkeit hydrophiler Sole und Betrachtungen über die Formart und Gestalt der Kolloidteilchen. Es bedarf wohl kaum einer Empfehlung dieses Werkes des bekannten Physikochemikers.

Lottermoser.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Digitized by Google

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Die Danziger Hochschule lädt ein.

Die Technische Hochschule der Freien Stadt Danzig feiert vom 18. bis 20. Juli 1929 ihr fünfundzwanzigjähriges Bestehen, das — wissenschaftlich und kulturell gleich bedeutsam — festlich begangen werden soll. Die Hochschule der alten Hansastadt an der Ostsee erwartet in diesen Festtagen ihre Angehörigen, ihre Freunde, ihre früheren Lehrer und Schüler aus aller Welt.

Die Erinnerung an Danzig und an hier verlebte schöne Sommertage wird in vielen den Wunsch lebendig werden lassen, dieses Fest mit uns zu begehen. Kommt alle, die ihr Verständnis habt für die Kultur des Ostens, für ihre Aufgaben und ihre Schwierigkeiten!

Teilt uns möglichst bald mit, ob wir Euch mit Euren Angehörigen erwarten dürfen. Werbt auch bei Euren Freunden für diese Fahrt. Ihr könnt zu Wasser, zu Land oder in der Luft hierherkommen. Wir möchten möglichst zeitig für gute Unterkunft vorsorgen.

Gebt also schnell Eure Zusagen an die Hauptgeschäftsstelle unserer Hochschule. Wir freuen uns auf Euer Kommen!

Rektor und Senat der Technischen Hochschule Danzig.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Kommerzienrat R. Schering, Sohn des Gründers der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) jetzt Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Besitzer der Firma „Scherings Grüne Apotheke“ in Berlin, feierte am 6. Februar seinen 70. Geburtstag.

Dr. Franz Simon, a.o. Prof. für Physik an der Berliner Universität, ist ein Lehrauftrag für chemische Thermodynamik erteilt worden.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr. phil. nat. h. c. Dr.-Ing. E. h. Sc. D. h. c. Willstätter, München, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Leningrader Akademie gewählt.

Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Dr. med. h. c. R. Zsigmondy, Göttingen, ist wegen Erreichung der Altersgrenze zum 1. März 1929 von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. d. Landw. E. h. A. Mittasch, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leiter des Forschungslaboratoriums Oppau, feierte am 1. März sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften wurden gewählt: zum ordentlichen Mitglied der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung Dr. W. Manchot, o. Prof. für organische Chemie an der Universität München; zum korrespondierenden Mitglied der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung Dr. O. Dimroth, o. Prof. für Chemie an der Universität Würzburg.

Dr.-Ing. Karl Becker, Abteilungsleiter für Ballistik im Waffenamt, wurde von der Universität Königsberg zum Dr. phil. E. h. ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. April einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2371. Vorwerk, cand. chem. Joachim, Göttingen, Kirchweg 1b, II; durch Köser.

„ 2372. Dony-Hénault, Prof. Octave, 30 Rue Emile Eauning, Brüssel (war früher Mitglied); durch Bodenstein und Haber.

Nr. 2373. Otto, Dr.-Ing. Gerhard, Mannheim, Paul-Martin-Ufer 13; durch Bredig.

„ 2374. Physikalisches Institut der Universität Köln; durch Bachmann.

„ 2375. Wimmer, Dr.-Ing. Carl, Stuttgart, Wiederholtstraße 15; durch Grube.

„ 2376. Luz, Dr.-Ing. Gerhard, Stuttgart, Werastr. 85; durch Grube.

„ 2377. Laird, Prof. Clinton N., Lingnan Univ., Canton, China. (A.E.S.)

„ 2378. Saklatwalla, Dr. B. D., Vanadium Corp. of America, Bridgeville, Pa. (A.E.S.)

„ 2379. Lidbury, F. A., Oldbury Electrochemical Co., Niagara Falls, N.Y. (A.E.S.)

Digitized by Google

Nr. 2380. Miller, B. H., c/o. The Permutit Co., 4440 Fourth Ave. New-York City. (A.E.S.)
„ 2381. Andersen, Bjorn, Celluloid Corp., 290 Ferry St., Newark, N.J. (A.E.S.)
„ 2382. Creighton, Prof. H. Jermain, Chemistry Dept. Swarthmore Colle, Swarthmore, Pa. (A.E.S.)
„ 2383. Mitscherling, W. O., 881 Lafayette St., Bridgeport, Conn. (A.E.S.)
„ 2384. Eppley, Dr. Marion, 12 Sheffield Ave, Newport, Rhode Island. (A.E.S.)
„ 2385. Kuzell, C. R., c/o. United Verde Copper Co., Clarkdale, Arizona. (A.E.S.)
„ 2386. Twining, Dr. F. E., The Twining Labs., Fresno, California. (A.E.S.)
„ 2387. Smith, Leslie N., 1610 Hanna Bldg., Cleveland, Ohio. (A.E.S.)
„ 2388. Hall, Oliver J., 1610 Hanna Bldg., Cleveland, Ohio. (A.E.S.)
„ 2389. Craver, Dr. Harrison W., 29 West 39th St., New-York City. (A.E.S.)
„ 2390. Furusaki, Hidejiro, 3570 Agariyashiki, Mejiro, Tokyo-fu, Japan. (A.E.S.)
„ 2391. Willard, Prof. H. H., 208 Chemistry Bldg., Ann Arbor, Michigan. (A.E.S.)
„ 2392. Nishimura, Keizo, Furukawa Elec. Ind. Co., Nikko, Japan. (A.E.S.)
„ 2393. Cambi, Livio, Viale Romagna 33, Milano (133) Italy. (A.E.S.)
„ 2394. Holt, Fred A., Castner-Kellner Alkali Co., Ltd. Weston Point, Runcorn, Cheshire England. (A.E.S.)
„ 2395. Katsura, Prof. B., Engineering College, Tokyo Imperial Univ., Tokyo, Japan. (A.E.S.)
„ 2396. Zachlin, Anthony, 246 East 131st St., Cleveland, Ohio. (A.E.S.)
„ 2397. Lamb, Prof. Arthur B., Havard College Chemical Laboratory, Cambridge Mass. (A.E.S.)
„ 2398. Cady, Francis E., Research Laboratory, Nela Park, Cleveland Ohio. (A.E.S.)
„ 2399. Swann, Theodore, 930 Brown-Marx-Bldg., Birmingham, Alabama. (A.E.S.)
„ 2400. Jenness, Dr. L. G., Pratt Institute Brooklyn, N. Y. (A.E.S.)
„ 2401. Rosenberg, Dr. Conrad, Frankfurt a. M.-Griesheim, Griesheimer Stadtweg 5; durch Ketzer.
„ 2402. Bijlmann, Professor Einar, Chemisches Laboratorium der Universität, Ostervoldsgade 5, Kopenhagen; durch Bodenstein.
„ 2403. Sprenger, Dr. Gerhard, Berlin W 35, Derfflingerstr. 18a; durch Bodenstein.
„ 2404. v. Elbe, Dr., Berlin-Charlottenburg 9, Eichenallee 15; durch Bodenstein.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2430. Ebert, Dr. Werner, Essen (Ruhr), Kaiserstraße 62. I.
„ 2431. Chilesotti, Dr. Alberto, Brescia (Italien).
„ 2432. Schumacher, Dr. Hans Joachim, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1.
„ 2433. Jost, Dr. Wilhelm, Hannover, Callinstr. 46.
„ 2434. Schilow, Prof. Nicola, Mylnikow perenlok 9, Moskau.
„ 2435. Ipertiew jr., Dr. Wladimir aus Leningrad, z. Zt. Berlin W 15, Xantener St. 15a IV.
„ 2436. Kartenbeck, Dipl.-Ing. Werner, Hamburg 24, Schürbeckerstr. 3.
„ 2437. Benzing, Dr.-Ing. Ernst, Hamburg 24, Immenhof 9 I r.
„ 2438. Titoff, Prof. Dr. Alexander, 131 Rue Cambronne, Paris.

Adressenänderungen.

Nr. 1679. Glaser, Prof. Dr.-Ing. L. C., jetzt Solingen, Augustastr. 16; früher Würzburg.
Nr. 2350. Hänsel, Dr. Günter, jetzt Berlin-Siemensstadt, Rieppelstr. 25 I; früher Charlottenburg.
„ 2288. Schneider, Dr.-Ing. Kurt, jetzt Bitterfeld, Bismarckstr. 56; früher Heilbronn a. N.
„ 1358. Reichinstein, Prof. Dr. D., wissenschaftl. Beirat des Konzerns Gebrüder Gutbrod; jetzt Berlin-Charlottenburg, Postamt 2, Schließfach 51.

Aufklärungsaktion über akademische Berufe.

Die „Deutsche Zentralstelle für Berufsberatung der Akademiker E.V." (Berlin W 62, Kurfürstenstr. 103) versendet kostenlos ihre sämtlichen „Merkblätter für Berufsberatung" an: a) alle höheren Lehranstalten, b) die Kreis- und Stadtschulinspektionen, c) die deutschen Hochschulen, d) die Schulabteilungen der Regierungen, e) die Provinzialschulkollegien, f) die Kultusministerien. Erfaßt werden also direkt oder indirekt alle Schulen Deutschlands. Zur Verteilung gelangen nicht weniger als rund 300000 Merkblätter, da 3500 Schulen und Stellen bei dieser Aktion berücksichtigt wurden.

Diese Merkblätter zeigen zum Teil neue Wege, zum Teil berücksichtigen sie auch die Handarbeit. Das ist deshalb besonders wichtig, damit die Vorurteile, die bei der Berufswahl vielfach zutage treten, endlich zum Verschwinden gebracht und von den Schülern der höheren Lehranstalten auch die heute zum Teil günstig gelagerten handwerklichen Berufe in den Kreis der Erwägung gezogen werden.

Diese Merkblätter sind bekanntlich von ersten Fachvertretern bearbeitet und werden herausgegeben in Zusammenarbeit mit den zuständigen Berufsorganisationen, wie den Verbänden der Akademiker, dem Deutschen Ausschuß für technisches Schulwesen, dem Bund der Akademikerinnen, dem Deutschen Auslands-Institut in Stuttgart und anderen Stellen. Jedes Merkblatt ist in sich abgeschlossen und nach gleichen Gesichtspunkten gegliedert.

In den Merkblättern werden die Berufe der folgenden Hauptgruppen behandelt: A. Theologie, B. Unterrichtswesen (Philolog. Berufe), C. Medizin, D. Rechts- und Staatswissenschaft, E. Land- und Forstwirtschaft, F. Technik und Naturwissenschaften, G. Frauenberufe, H. Heer, Marine, Polizei, J. Werkberufe, K. Auswanderung.

Die Merkblätter (Einzelpreis 30 Pfg.) sind vom Buchhandel oder der Fa. Trowitzsch & Sohn, Berlin SW 48, zu beziehen. Es liegt im Interesse aller beteiligten Kreise, bei jeder sich bietenden Gelegenheit auf diese Blätter hinzuweisen und sie selbst zu benutzen.

American Electrochemical Society (A.E.S.). Die Weston-Stiftung für Elektrochemie.

Dr. Edward Weston, Elektrochemiker und Ingenieur von internationalem Ruf, hat soeben die Edward-Weston-Stiftung zusammen mit der American Electrochemical Society begründet.

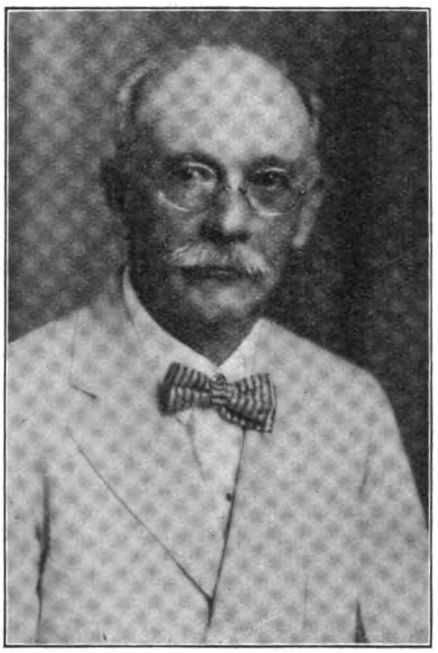
Die Stipendiaten werden von der Gesellschaft ausgewählt; sie müssen eine bemerkenswerte Begabung für Forschungen auf dem Gebiete der Elektrochemie und ihrer Anwendungen besitzen. Die Auswahl erfolgt ohne Rücksicht auf Geschlecht, Staatsangehörigkeit, Rasse oder Aufenthaltsort. Die Stipendiaten dürfen ihre Untersuchungen auf jeder Universität und in jedem anerkannten Institut ausführen.

Bewerber müssen sich an die Geschäftsstelle der American Electrochemical Society, Columbia University, New York City, wenden.

Dr. Weston wurde am 9. Mai 1850 in England geboren; er studierte dort zunächst Medizin und kam 1870 nach den Vereinigten Staaten, wo er Angestellter der American Nickel Plating Company wurde. Hier hat er

Digitized by Google

sich schon durch zahlreiche Erfindungen einen bekannten Namen gemacht. Verschiedene neue Typen von kraftelektrischen Maschinen sind auf ihn zurückzuführen. Im Jahre 1875 gründete er in Newark die erste amerikanische Fabrik zur Herstellung solcher Maschinen. 1881 wurden seine Anlagen mit der United States Electric Lighting Company verbunden, wo er bis zum Jahr 1888 Elektroingenieur war. Zu jener Zeit gründete er eine neue Gesellschaft, nämlich die Weston Electrical Instrument Company mit dem Hauptzweck der Herstellung elek-



trischer Meßinstrumente. Viele Jahre ist er Präsident dieses Konzerns gewesen. Das wohlbekannte Weston Cadmium-Element ist das grundlegende Normalelement in der Welt.

Die Leistungen Westons sind durch viele Ehrungen und Auszeichnungen anerkannt worden.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. **Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research.** Vol. VIII, No. 2.

2. **Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research.** No. 176.

a) M. Kimura and M. Miyanishi. A Band absorption spectrum of Jodine in an extreme Ultra-Violet region.

b) S. Ilmori. The approximate content of gallium in the green kaolin from tanokami. On the existence of gallium in the solar chromosphere.

VERSCHIEDENES.

A.E.F. Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen.

Wir machen aufmerksam auf die in der elektrotechnischen Zeitschrift erschienenen Veröffentlichungen:

Satz 11, Drehung, Schraubung, Winkel, rechts- und linkswendiges Koordinatensystem,

Satz 12, Valenzladung,

Satz 13, Gehalt von Lösungen, die neue Liste der mathematischen Zeichen,

Entwurf 19, Magnetischer Schwund,

Entwurf 31, Einheit der Frequenz.

American Electrochemical Society (A.E.S.).

Es herrscht eine rege Nachfrage nach früheren Jahrgängen der Transactions der Gesellschaft. Da jedoch nur noch eine beschränkte Anzahl von Bänden vorhanden ist, ist sofortige Bestellung anzuraten.

Mitglieder der A.E.S. erhalten beim Bezug früherer Jahrgänge 25%, Nichtmitglieder 10% Ermäßigung.

Salzburger Alpenwasserkraft.

Der Landtag des Landes Salzburg hat am 19. Februar 1929 u. a. folgende Beschlüsse gefaßt:

Die Landesregierung Salzburg wird ermächtigt:

1. Eine Vorbereitungsgesellschaft m. b. H. mit der A.E.G., Berlin, als Projektanten zu bilden;

2. auf Grund des Salzburger Wasserkraftausnutzungsgesetzes vom Jahre 1920 die Ausnutzung der zur Durchführung des Projektes beanspruchten Wasserkräfte im Lande Salzburg für das Land in Anspruch zu nehmen.

Hierzu erfahren wir von maßgebender Seite folgendes:

Die der beschlossenen Studien-Gesellschaft zugrunde liegende Generalidee der Gesamtausnutzung der zumeist im Lande Salzburg liegenden Wasserkräfte der Hohen Tauern stammt von der A.E.G. Berlin. Die Untersuchungen erstrecken sich sowohl auf die technische als auch die wirtschaftliche und finanzielle Seite des Projektes.

Der Plan geht dahin, die gesamten Wassermengen der Hohen Tauern in möglichst großer Höhe zu sammeln und in möglichst wenigen Werken zur Ausnutzung zu bringen. Geradezu gegeben für diese Idee war der Steilabfall des Kapruner- und Salzachtals zwischen dem bekannten Mooserboden und St. Johann im Pongau. Zwischen diesen beiden Punkten steht ein Gesamtgefälle von rund 1500 m zur Verfügung, das in drei Werken mit rund 420, 880 und 200 m Einzelgefälle ausgenutzt werden soll.

In der Höhe des Mooserbodens werden die Wassermengen der gesamten Tauern in zwei große Talsperren zusammengeleitet. Diese Idee der Zusammenfassung der Wassermengen in so großer Höhe ist neu und verspricht einen sehr großen wirtschaftlichen Erfolg, da die Kosten dieser Zusammenleitung verhältnismäßig gering sind.

Es ist vorgesehen, in die drei Werke eine Maschinenleistung von über 1 Million kW einzubauen. Die Erzeugung kann bis zu ungefähr 6,6 Milliarden kWh gesteigert werden.

Selbstverständlich kann eine so große Kraftmenge nicht auf einmal vom Markt aufgenommen werden, sondern der Ausbau müßte allmählich erfolgen. Die vorgesehene Generalidee hat auch diese Forderung erfüllt, so daß die gesamte dargebotene Kraftmenge so abgegeben werden kann, wie der Verbrauch es erfordert bzw. wie der Verbrauch anwächst.

Die Erzeugungskosten bei Teilausbauten sind nicht größer als beim Gesamtausbau.

Die gewaltigen Strommengen sollen der österreichischen und deutschen Elektrizitäts-Wirtschaft zugeführt werden.

Die beschlossene Studien-Gesellschaft erteilt der A.E.G. Berlin den Auftrag, die Pläne fertigzustellen und einen baureifen Entwurf vorzulegen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Digitized by Google

MAY 25 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, H. v. Wartenberg

von

Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 5 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | Mai 1929 (S. 217—296)

Zur XXXIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Berlin vom 9.-12. Mai 1929

Heine Zentrifugen

Gebr. Heine Viersen Rhld.
Größte Zentrifugenfabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Nr. 5 **Zeitschrift für Elektrochemie** XXXV. Jahrg.

Inhalt des fünften Heftes

Eine neue halbempirische Dampfdruckformel. Von Valentin Kirejew 217
Der Einfluß des Lösungsmittels auf die elektromotorischen Kräfte der Silberhalogeniden-Ketten. Von A. S. Afanasiew 220
Zur Theorie der Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen. III. Von Erich Müller und J. Stscherbakow 222
Über die elektrolytische Bildung des Natriumarsenats. Von O. Essin 234
Studien zum elektromotorischen Verhalten des Aluminiums und seiner Amalgame. Von Robert Müller 240
Zur Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Lösungen der Chromsäure. Von J. Roudnick 249
Über Lackbildung und Baumwollefärbung. Von Emil Baur und H. Schnyder 254
Zur elektrolytischen Reduktion der Benzoesäure. Von F. Somló 264
Eine Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung. Von P. van Campen 265
Zum Phänomen der Veränderung von Indicatorfärbungen an Grenzflächen. Von A. Thiel 266
Bemerkungen zur elektronentheoretischen Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols. Von Max Ulmann 268
Über Diphenylamin und Diphenylaminblau. Von A. Thiel 274
Zur Reaktionskinetik der heterogenen Katalysen. Von Walter Frankenburger 278
Chemisches und optisches Verhalten der reaktionsfähigen organischen Gruppen. Von A. Dadieu. 283
Zeitschriftenschau 291
Nachrichtenteil 294
Versammlungen und Versammlungsberichte 294
Hochschul- und Personalnachrichten 295
Vereinsnachrichten 295

Sachen

Aluminium und seine Amalgame, elektromotorisches Verhalten, R. Müller 240
Arsenat des Natriums, elektrolytische Bildung, Essin 234
Baumwollefärbung und Lackbildung, Baur und Schnyder 254
Benzoesäure, elektrolytische Reduktion, Somló ... 264
Benzol, elektronentheoretische Deutung, Ulmann . 268
Chemisches und optisches Verhalten reaktionsfähiger organischer Gruppen, Dadieu 283
Chrom, Abscheidung aus wäßrigen Chromsäurelösungen, E. Müller und Stscherbakow 222
Chrom, Abscheidung aus wäßrigen Chromsäurelösungen, Roudnick 249
Dampfdruckformel, neue halbempirische, Kirejew. 217
Diphenylamin und Diphenylaminblau, Thiel 274
Diphenylaminblau und Diphenylamin, Thiel 274
Elektronentheoretische Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols, Ulmann 268
Hochschul- und Personalnachrichten 295
Indicatorfärbung, Veränderung an Grenzflächen, Thiel 266
Katalyse, heterogene, Reaktionskinetik, Frankenburger 278
Lackbildung und Baumwollefärbung, Baur und Schnyder 254
Nachrichtenteil 294
Optisches und chemisches Verhalten reaktionsfähiger organischer Gruppen, Dadieu 283
Organische Gruppen, reaktionsfähige, chemisches und optisches Verhalten, Dadieu 283
Reaktionskinetik der heterogenen Katalyse, Frankenburger 278
Silberhalogenid-Ketten, Einfluß des Lösungsmittels auf deren E. K., Afanasiew 220
Thermostaten, Verbesserung mit elektrischer Heizung, van Campen 265
Vereinsnachrichten 295
Versammlungen und Versammlungsberichte 294
Zeitschriftenschau 291

Personen

Afanasiew, A. S., Einfluß des Lösungsmittels auf die elektromotorischen Kräfte der Silberhalogeniden-Ketten 220
Baur, Emil und H. Schnyder, Lackbildung und Baumwollefärbung 254
van Campen, P., Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung 265
Dadieu, A., Chemisches und optisches Verhalten der reaktionsfähigen organischen Gruppen 283
Essin, O., Elektrolytische Bildung des Natriumarsenats 234
Frankenburger, Walter, Reaktionskinetik der heterogenen Katalysen 278
Kirejew, Valentin, Neue halbempirische Dampfdruckformel 217
Müller, Erich und J. Stscherbakow, Theorie der Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen. III 222
Müller, Robert, Elektromotorisches Verhalten des Aluminiums und seiner Amalgame 240
Roudnick, J., Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Lösungen der Chromsäure 249
Schnyder, H., s. Emil Baur
Somló, F., Elektrolytische Reduktion der Benzoesäure 264
Stscherbakow, J., s. Erich Müller
Thiel, A., Diphenylamin und Diphenylaminblau ... 274
Thiel, A., Phänomen der Veränderung von Indicatorfärbungen an Grenzflächen 266
Ulmann, Max, Elektronentheoretische Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols. 268

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291) mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Mai 1929. Nr. 5 (S. 217—296).

EINE NEUE HALBEMPIRISCHE DAMPFDRUCKFORMEL.

Von *Valentin Kirejew.*

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

$$L = T\frac{dp}{dT}\Delta V \quad \ldots\ldots (1)$$

worin alle Bezeichnungen gebräuchlich und die Größen auf die molekularen Mengen der Stoffe bezogen sind, dient gewöhnlich als natürliche Ausgangsgleichung bei der Ableitung der Dampfdruckformel. Da sie jetzt in allgemeiner Form nicht integriert wird, benützt man gewöhnlich zu ihrer Umgestaltung eine bestimmte Annahme hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme und der Größe ΔV oder der entsprechenden Funktionen. So kann man einige Dampfdruckformeln für begrenzte Druck- oder Temperaturgebiete ableiten.

Für die Gebiete der niedrigen Dampfdrucke, $p < 1$ at nimmt man erstens gewöhnlich an, daß

$$p \cdot \Delta V = RT \quad \ldots\ldots (2)$$

ist, und baut zweitens unter Benutzung einiger Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme in direkter oder indirekter Form auf den Größen auf, deren Temperaturabhängigkeit bekannt ist.

Es war mir interessant, eine ähnliche Umgestaltung für die Gebiete höheren Dampfdruckes durchzuführen.

Um in diesem Fall die Größe ΔV auszuschließen, kann man anstatt der Annahme (2) die Formel von Nernst[1])

$$p \cdot \Delta V = RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right) \quad \ldots\ldots (3)$$

benutzen, die, wie W. Herz[2]) gezeigt hat, eine gute Anwendbarkeit für Stoffe mit normalem Dampfzustande in Temperaturgebieten bis 0,8 und 0,9 der kritischen Temperatur besitzt.

Mit dieser Formel kann man, wie Nernst gezeigt hat, die Gleichung (1) in

$$L = \frac{RT}{p}\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)\frac{dp}{dT} \quad \ldots\ldots (4)$$

oder

$$L = RT\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_k}\right)\frac{dp}{dT} \quad \ldots\ldots (5)$$

überführen, welche Gleichung nicht nur bis zum Siedepunkt, sondern bis $\tau = 0{,}85$ gut anwendbar ist.

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl. S. 313.
[2]) W. Herz, Ztschr. Elektrochem. **30**, 604 (1924).

Zu den reduzierten Größen des Druckes und der Temperatur übergehend, wobei

$$\frac{T}{T_k} = \tau \quad \text{und} \quad \frac{p}{p_k} = \pi \quad \ldots\ldots (6)$$

gesetzt sei und die entsprechende Veränderung der Differentialquotienten durchführend, gelangen wir, bei Ersatz der Größe $\frac{L}{RT}$ durch K, von der Gleichung (6) zu der neuen Form

$$K = \frac{\tau}{\pi}(1 - \pi)\frac{d\pi}{d\tau}, \quad \ldots\ldots (7)$$

die allein von dem Koeffizienten K und den Größen π, τ und $\frac{d\pi}{d\tau}$ gebildet wird.

Die Gleichungen (5) und (7) können bei entsprechenden Annahmen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Größen L und K integriert werden.

Für einen einzelnen Fall im Gebiete des hohen Dampfdruckes, $p > 1$ at, können wir die unlängst vom Verfasser[1]) abgeleitete empirische Formel

$$K = a(1{,}10 - \tau) \quad \ldots\ldots (8)$$

benutzen, wobei die Konstante a im Siedepunkt durch die Formel

$$a = \frac{K_s}{1{,}10 - \tau_s} \quad \ldots\ldots (9)$$

bestimmt werden kann.

Die Gleichung (8) ist sehr einfach und enthält keine anderen individuellen Parameter, außer T_s, T_k und L_s, wobei der letztere für normale Stoffe immer durch die Formel

$$L_s = \varphi(T_s) \quad \ldots\ldots (10)$$

die von Nernst, Kistiakowsky, van Laar, de Forcrand und anderen abgeleitet worden ist, ausgeschlossen werden kann. Die Gleichung (8) besitzt eine gute Verwendbarkeit für Stoffe mit normalem Dampfzustande in dem Temperaturgebiete vom Siedepunkt τ_s (und oft sogar niedriger) bis $\tau = 0{,}85$ und 0,90.

Mit Hilfe der Formel (8) kann die Gleichung (7) zu

$$a(1{,}10 - \tau) = \frac{\tau}{\pi}(1 - \pi)\frac{d\pi}{d\tau} \quad \ldots (11)$$

oder

$$\frac{a(1{,}10 - \tau)}{\tau}d\tau = \frac{1 - \pi}{\pi}d\pi \quad \ldots\ldots (12)$$

[1]) Zur Zeit im Drucke.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Die Werte der Funktion $y = x - \ln x$ bei $0{,}00 < x < 1{,}00$ und $\Delta x = 0{,}01$.

	0.00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0	∞	4,6052	3,9320	3,5366	3,2589	3,0457	2,8734	2,7293	2,6057	2,4980
0,1	2,4026	2,3173	2,2403	2,1702	2,1061	2,0471	1,9926	1,9420	1,8948	1,8507
0,2	1,8094	1,7707	1,7341	1,6997	1,6670	1,6363	1,6071	1,5793	1,5530	1,5279
0,3	1,5040	1,4812	1,4594	1,4387	1,4188	1,3998	1,3817	1,3643	1,3476	1,3316
0,4	1,3163	1,3016	1,2875	1,2740	1,2610	1,2485	1,2367	1,2250	1,2140	1,2034
0,5	1,1932	1,1839	1,1739	1,1649	1,1562	1,1474	1,1398	1,1321	1,1247	1,1176
0,6	1,1108	1,1043	1,0980	1,0920	1,0863	1,0808	1,0755	1,0705	1,0657	1,0611
0,7	1,0567	1,0525	1,0485	1,0447	1,0411	1,0377	1,0344	1,0314	1,0285	1,0257
0,8	1,0231	1,0207	1,0185	1,0163	1,0144	1,0125	1,0108	1,0093	1,0076	1,0065
0,9	1,0054	1,0043	1,0034	1,0026	1,0019	1,0013	1,0008	1,0005	1,0002	1,0001
1,0	1,0000									

Tabelle 2.

Die Werte der Funktion $y = x - \ln x$ bei $0{,}000 < x < 0{,}300$ und $\Delta x = 0{,}001$.

	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009
0,00	∞	6,9088	6,2166	5,8122	5,5255	5,3033	5,1220	4,9689	4,8363	4,7195
0,01	4,6152	4,5209	4,4349	4,3558	4,2827	4,2147	4,1512	4,0916	4,0354	3,9823
0,02	3,9320	3,8842	3,8387	3,7953	3,7537	3,7139	3,6757	3,6389	3,6036	3,5695
0,03	3,5366	3,5048	3,4740	3,4443	3,4154	3,3874	3,3605	3,3338	3,3082	3,2832
0,04	3,2589	3,2352	3,2122	3,1896	3,1676	3,1461	3,1251	3,1046	3,0846	3,0649
0,05	3,0457	3,0269	3,0085	2,9905	2,9728	2,9554	2,9394	2,9217	2,9053	2,8892
0,06	2,8734	2,8579	2,8426	2,8276	2,8129	2,7984	2,7841	2,7701	2,7563	2,7427
0,07	2,7293	2,7161	2,7031	2,6903	2,6777	2,6653	2,6530	2,6410	2,6291	2,6173
0,08	2,6057	2,5943	2,5830	2,5719	2,5609	2,5501	2,5394	2,5289	2,5182	2,5081
0,09	2,4980	2,4879	2,4780	2,4682	2,4585	2,4489	2,4394	2,4301	2,4208	2,4116
0,10	2,4026	2,3936	2,3848	2,3760	2,3674	2,3588	2,3503	2,3419	2,3336	2,3254
0,11	2,3173	2,3092	2,3013	2,2934	2,2856	2,2778	2,2702	2,2626	2,2551	2,2476
0,12	2,2403	2,2330	2,2257	2,2186	2,2115	2,2045	2,1975	2,1906	2,1837	2,1770
0,13	2,1702	2,1636	2,1570	2,1504	2,1439	2,1375	2,1311	2,1248	2,1178	2,1123
0,14	2,1061	2,1000	2,0939	2,0879	2,0820	2,0760	2,0702	2,0643	2,0586	2,0528
0,15	2,0471	2,0415	2,0359	2,0303	2,0248	2,0193	2,0139	2,0085	2,0032	1,9979
0,16	1,9926	1,9874	1,9822	1,9770	1,9719	1,9668	1,9618	1,9568	1,9518	1,9469
0,17	1,9420	1,9371	1,9323	1,9275	1,9227	1,9180	1,9133	1,9086	1,9040	1,8994
0,18	1,8948	1,8903	1,8858	1,8813	1,8768	1,8724	1,8680	1,8647	1,8593	1,8550
0,19	1,8507	1,8465	1,8423	1,8381	1,8339	1,8298	1,8257	1,8216	1,8175	1,8135
0,20	1,8094	1,8055	1,8015	1,7976	1,7936	1,7898	1,7859	1,7820	1,7782	1,7744
0,21	1,7707	1,7669	1,7632	1,7595	1,7558	1,7521	1,7485	1,7449	1,7413	1,7377
0,22	1,7341	1,7306	1,7271	1,7236	1,7201	1,7167	1,7132	1,7098	1,7064	1,7030
0,23	1,6997	1,6960	1,6930	1,6897	1,6864	1,6832	1,6799	1,6767	1,6735	1,6703
0,24	1,6671	1,6640	1,6608	1,6577	1,6546	1,6515	1,6484	1,6454	1,6423	1,6393
0,25	1,6363	1,6333	1,6303	1,6274	1,6244	1,6215	1,6186	1,6157	1,6128	1,6099
0,26	1,6071	1,6042	1,6003	1,5986	1,5958	1,5930	1,5903	1,5875	1,5848	1,5821
0,27	1,5793	1,5766	1,5740	1,5713	1,5686	1,5660	1,5634	1,5607	1,5581	1,5556
0,28	1,5530	1,5504	1,5479	1,5453	1,5428	1,5403	1,5378	1,5353	1,5328	1,5303
0,29	1,5279	1,5254	1,5230	1,5206	1,5182	1,5158	1,5134	1,5110	1,5087	1,5063

Tabelle 3.

Die Werte der Funktion $y = x - 1{,}10 \ln x$ bei $0{,}40 < x < 1{,}00$ und $\Delta x = 0{,}01$.

	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,4	1,4079	1,3908	1,3743	1,3584	1,3431	1,3286	1,3144	1,3005	1,2874	1,2747
0,5	1,2625	1,2507	1,2393	1,2284	1,2178	1,2072	1,1978	1,1883	1,1792	1,1704
0,6	1,1618	1,1537	1,1458	1,1382	1,1309	1,1239	1,1171	1,1105	1,1042	1,0982
0,7	1,0923	1,0867	1,0814	1,0762	1,0712	1,0665	1,0619	1,0575	1,0533	1,0493
0,8	1,0455	1,0418	1,0383	1,0350	1,0318	1,0288	1,0259	1,0232	1,0204	1,0182
0,9	1,0159	1,0137	1,0117	1,0098	1,0081	1,0064	1,0049	1,0035	1,0022	1,0011
1,0	1,0000									

umgewandelt werden. Durch Integrierung der letzteren erhält man

$$\pi - \ln \pi = a(\tau - 1{,}10 \ln \tau) + c \quad . \quad (13)$$

woraus die Konstante der Integrierung c im Siedepunkt nach

$$c = \pi_s - \ln \pi_s - a(\tau_s - 1{,}10 \ln \tau_s) \quad . \quad (14)$$

bestimmt werden kann.

Für die praktische Berechnung ist es jedoch günstiger, die Konstante c auf zwei einzelne Konstanten m und an zu verteilen, so daß

Digitized by Google

Tabelle 4.

Benzol.					Äthylalkohol.				
t°	p_{mm}	τ	π	$\pi_{ber.}$ nach Gl. (17)	t°	p_{mm}	τ	π	$\pi_{ber.}$ nach Gl. (17)
10	45,19	0,504	0,00124	0,00141	0	12,24	0,529	0,000256	0,000300
20	74,13	0,520	0,00203	0,00225	10	23,77	0,549	0,000497	0,000570
30	117,45	0,540	0,00322	0,00345	20	44,00	0,568	0,000935	0,00101
40	180,20	0,558	0,00449	0,00510	30	78,06	0,586	0,00163	0,00181
50	268,30	0,575	0,00735	0,00769	40	133,42	0,606	0,00280	0,0028
60	388,51	0,593	0,0106	0,0108	50	219,82	0,626	0,00461	0,0047
70	548,16	0,611	0,0150	0,0151	60	350,2	0,645	0,00732	0,0076
80	755,0	0,629	0,0207	0,0209	70	540,9	0,665	0,0115	0,0115
90	1008	0,647	0,0276	0,0278	80	811,8	0,684	0,0186	0,0168
100	1335	0,664	0,0366	0,0371	90	1186,5	0,704	0,0245	0,0250
110	1739	0,682	0,0477	0,0478	100	1692,3	0,723	0,0354	0,0345
120	2230	0,700	0,0611	0,0608	110	2359,8	0,742	0,0494	0,0487
130	2821	0,718	0,0773	0,0770	120	3223	0,762	0,0675	0,0656
140	3520	0,736	0,0965	0,0992	130	4320	0,781	0,0903	0,0918
150	4335	0,753	0,119	0,121	140	5666	0,801	0,118	0,1147
160	5300	0,771	0,145	0,150	150	7326	0,820	0,153	0,148
170	6386	0,789	0,175	0,179	160	9366	0,839	0,196	0,186
180	7617	0,807	0,208	0,218	170	11856	0,858	0,248	0,239
190	9045	0,825	0,248	0,226	180	14763	0,878	0,309	0,293
200	10650	0,842	0,292	0,315	190	18178	0,898	0,379	0,373
210	12453	0,860	0,341	0,372	200	22164	0,917	0,464	0,466
220	14521	0,878	0,398	—	210	26821	0,936	0,561	0,560
230	16825	0,896	0,461	—	220	32097	0,956	0,671	—
240	19352	0,914	0,530	—	230	38176	0,975	0,797	—
250	22182	0,931	0,608	—	240	45504	0,994	0,950	—
260	25329	0,949	0,694	—	243,1	47800	1,000	1,000	—
270	28852	0,967	0,791	—					
280	32782	0,985	0,899	—					
288,5	36486	1,000	1,000	—					

$$c = m + an \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

st, wo

$$m = \pi_s - \ln \pi_s \quad \text{und} \quad n = \tau_s - 1{,}10 \ln \tau_s \text{ ist.} \quad (16)$$

Hiernach können wir die Gleichung (13) in die Form

$$\pi - \ln \pi = m + a(\tau - 1{,}10 \ln \tau + n) \; . \quad (17)$$

überführen.

Die Gleichungen (13) und (17) sowie die Gleichung (8) sollen anwendbar sein für Stoffe mit normalem Dampfzustande im Gebiete $\tau_s < \tau < 0{,}85$. Sie sind jedoch nicht ganz bequem, weil sie nicht in direkter Form nach π aufgelöst werden können. Aber da sie keine anderen individuellen Parameter außer T_s, T_k, p_k und L_s (wobei der letztere mit Hilfe der Gleichungen (10) ausgeschlossen werden kann) besitzen, so können auch unsere Gleichungen in einigen Fällen eine praktische Anwendbarkeit haben. Um aber ihre Benutzung zu erleichtern, wurden von mir die entsprechenden Hilfstabellen 1 und 2 berechnet, worin die Werte der Funktion

$$y = x - \ln x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

für den Anteil $0{,}00 < x < 1{,}00$ durch $\Delta x = 0{,}01$ und für den Anteil $0{,}000 < x < 0{,}300$ durch $\Delta x = 0{,}001$ enthalten sind.

Die Werte der Funktion

$$y = x - 1{,}10 \ln x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

für den Anteil $0{,}40 < x < 1{,}00$ durch $\Delta x = 0{,}01$ liefert die Tabelle 3.

Wenn der entsprechende Parameter für einen gegebenen Stoff bekannt ist, so stellt sich der Auflösung der Gleichungen (13) und (17) auf Grund dieser Tabellen keine Schwierigkeit entgegen. Die Tabelle 4 enthält die Resultate einiger solcher Berechnungen für Benzol und Äthylalkohol. Nach meiner Ansicht sind diese Resultate ganz genügend. Die obere Grenze der Anwendbarkeit der Gleichungen (13) und (17) liegt, wie es auch erwartet wurde, im Gebiete $\tau = 0{,}85$, während die untere Grenze in diesem Gebiete viel niedriger als der Siedepunkt liegt, so daß bei $p = 0{,}3$ at die Abweichungen unserer Resultate von experimentellen Werten nur ca. $2\,\%$ ausmachen; erst bei weiterer Herabsetzung des Druckes bis 0,03 at steigen die Abweichungen bis auf $15\,\%$ und höher. Diese Resultate sind als gut zu bezeichnen, um so mehr, als die Abweichungen der Druckwerte um $15\,\%$ in diesen Gebieten Temperaturschwankungen von ca. $0{,}3^0$ entsprechen.

Die Berechnung kann aber weiterhin eine bedeutende Vereinfachung erfahren. Da in den Gebieten des niedrigen Dampfdruckes bei $\pi < 0{,}05$ (d. h. bei $p < 1$ at) der Unterschied der Funktion $(\pi - \ln \pi)$ und der Größe $-\ln \pi$ nicht größer als $2\,\%$ ist, und unsere Gleichungen in diesem Gebiete im allgemeinen nicht ganz genau sind, so können für die Gleichungen (13) und (17) die vereinfachten Beziehungen

$$-\ln \pi = a(\tau - 1{,}10 \ln \tau) + c \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Digitized by Google

$$-\ln\pi = m + a(\tau - 1{,}10\ln\tau + n) \quad . \quad (17)$$

Anwendung finden.

So sind für diese Gebiete die Tabellen 1 und 2 nicht mehr nötig, da die Gleichungen (14) und (18) in bezug auf p leicht lösbar sind.

Allerdings ist es in diesem Falle möglich, auch bei den Konstanten c und m die entsprechenden Vereinfachungen durchzuführen, doch wird es kaum in anderen Anteilen als in der Nähe des Siedepunktes zweckmäßig sein[1]).

Zum Abschluß sei noch eine Tabelle 5 angeführt, die die von mir aus den experimentellen Daten berechneten Werte der Parameter a, m, n und o für verschiedene Stoffe darstellt.

Tabelle 5.

	T_k	p_k	a Gl. (9)	m Gl. (16)	n Gl. (16)	c Gl. (14)
n-Pentan	470,3	33,0	22,5	3,524	1,118	21,7
Äthyläther	466,9	35,6	23,7	3,600	1,118	22,9
Methylformiat	487,1	59,3	27,0	4,198	1,141	26,6
Diisopropyl	500,4	—	—	—	1,115	—
n-Hexan	507,9	29,6	24,0	3,421	1,109	23,2
Äthylformiat	508,4	47,8	24,4	3,889	1,127	23,6
Tetrachlorkohlenstoff	556,2	45,0	21,8	3,804	1,139	21,0
Methylacetat	506,8	46,3	24,8	3,856	1,121	24,0
Hexamethylen	553,1	39,8	22,7	3,709	1,129	21,9
Benzol	551,6	47,9	22,4	3,889	1,139	21,6
Fluorbenzol	559,6	44,6	23,4	3,821	1,130	22,7
Propylformiat	537,9	40,1	25,1	3,714	1,118	24,4
Methylpropionat	530,5	39,5	25,5	3,702	1,112	24,7
Äthylacetat	523,2	38,0	26,5	3,665	1,104	25,6
n-Heptan	539,9	26,9	25,3	3,329	1,098	24,4
Methylisobutyrat	540,6	33,9	26,0	3,587	1,110	25,3
Diisobutyl	549,8	—	—	—	1,095	—
Propylacetat	549,3	33,2	28,6	3,533	1,104	28,1
Methylbutyrat	554,4	34,3	26,0	3,562	1,104	25,1
Äthylpropionat	546,0	33,2	26,4	3,533	1,104	25,6
Chlorbenzol	632,3	44,6	23,7	3,821	1,130	23,0
n-Oktan	569,3	24,6	25,4	3,244	1,093	24,6
Brombenzol	670,1	44,6	20,7	3,821	1,130	19,6
Jodbenzol	721	44,6	22,5	3,821	1,130	21,6
Argon	150,7	48,0	17,0	3,894	1,180	16,2
Wasser	647	217,5	25,1	5,397	1,180	24,2
Methylalkohol	513,1	78,5	28,5	4,391	1,118	27,5
Äthylalkohol	516,2	63,0	31,8	4,157	1,104	31,0
Propylalkohol	536,8	50,2	—	3,934	1,098	—
Essigsäure	594,7	57,1	—	4,063	1,118	—

Zusammenfassung.

Bei Benutzung der früher vom Verfasser abgeleiteten empirischen Formel (8) für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme kann man die Gleichung (7), die sich durch Kombination der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (1) mit der Formel (3) von Nernst bei gleichzeitigem Übergang zu den reduzierten Größen der Temperatur (τ) und des Druckes (π) ergab, leicht integrieren und so eine neue Dampfdruckformel erhalten, die für verschiedene Stoffe mit normalem Dampfzustand im Gebiete des hohen Dampfdruckes von $p > 0{,}3$ at bis $\tau = 0{,}85$ eine gute Anwendbarkeit zeigt.

[1]) Aus der Gleichung (13) ist es möglich, durch entsprechende Umgestaltung zu der Gleichung

$$a\left(1{,}10\ln\frac{T}{T_0} - \frac{T-T_0}{T_k}\right) = \ln\frac{p}{p_p} - \frac{p-p_0}{p_k} \quad . \quad (13)$$

zu gelangen, aus der p_k leicht zu ermitteln ist, wenn alle anderen Parameter, sowie die Größe des Dampfdruckes p bei einer Temperatur (den Siedepunkt außer Betracht gelassen), die in den Grenzen der Anwendbarkeit der Gleichung (13) liegt, bekannt sind.

Diese Methode, die Größe des kritischen Druckes zu berechnen, ist nicht nur zur selbständigen Bestimmung anwendbar, sondern die Gleichung (13) kann auch Verwendung finden bei Stoffen, für die die experimentellen Daten des kritischen Druckes fehlen.

Moskau, Woronzowo Pole Karpow Institut für Chemie. 30. Dezember 1928.

(Eingegangen: 18. Februar 1929.)

DER EINFLUSS DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ELEKTROMOTORISCHEN KRÄFTE DER SILBERHALOGENIDEN-KETTEN.

I. WASSER-ÄTHYLALKOHOL-MISCHUNGEN.

Von *A. S. Afanasiew.*

Von A. E. Brodsky[1]) wurde thermodynamisch die Formel

$$E - E' = \frac{RT}{nF}\ln\frac{L_1 L_2'}{L_2 L_1'} \quad . \quad (1)$$

aufgestellt und an Ketten der Art:

$$Hg/Hg_2Cl_2 \cdot KCl/KBr \cdot Hg_2Br_2/Hg$$

geprüft. In dieser Formel bedeuten E die EMK, L_1 und L_2 — die Löslichkeiten z. B. von KCl und KBr in dem einen Lösungsmittel, E', L_1', L_2' — dieselben Größen im anderen Lösungsmittel. Zwecks einer weiteren Prüfung dieser Beziehung wurden Messungen mit den Ketten

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Konzentration KCl	Konzentration KBr	t	EMK bei t	EMK bei 15°	Diffusionspotential	EMK bei 15° korrig.
Wasser	0,10010	0,10008	18,7	0,1528	0,1533	+ 0,0003	0,1536
	0,010061	0,01006	18,6	0,1514	0,1519	+ 0,0003	0,1522
Äthylalkohol 24,67% gew.	0,10011	0,10011	15,1	0,1469	0,1469	+ 0,0008	0,1477
	0,010062	0,01006	15,2	0,1447	0,1447	+ 0,0008	0,1455
	0,001013	0,0010108	15,9	0,1419	0,1421	+ 0,0008	0,1429
Äthylalkohol 50,6% gew.	0,10012	0,10007	16,8	0,1392	0,1394	0,0014	0,1408
	0,010062	0,01006	16,5	0,1371	0,1374	0,0014	0,1387
	0,0010114	0,0010111	16,6	0,1344	0,1346	0,0014	0,1360
Äthylalkohol 75,06% gew.	0,050053	0,050055	15,0		0,1307	+ 0,0018	0,1326
	0,0050305	0,0050307	15,0		0,1294	+ 0,0018	0,1313

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **121**, 1, 26 (1926); Berichte d. Forschungs-Inst. f. physikal. Chem. in Ekaterinoslaw 31. (1926).

Digitized by Google

Ag/AgCl·KCl/KBr·AgBr/Ag

in Wasser und drei Äthylalkohol-Wasser-Gemischen ausgeführt, die hier kurz mitgeteilt seien.

Die Ag/AgCl und Ag/AgBr-Elektroden wurden auf Platindrähten elektrolytisch nach Jahn[1]), Thiel[2]) und Halla[3]) hergestellt. Alle Reagentien waren sorgfältigst gereinigt. Die Messungen wurden mit Meßdraht und empfindlichem Drehspul-Spiegelgalvanometer ausgeführt (Meßgenauigkeit ca. 0,1 bis 0,2 mV). Das Weston-Normalelement wurde mit einer PTR-Normalen geprüft. Als Elektrodengefäße dienten gewöhnliche Ostwaldsche Gefäße. Es wurde besondere Sorgfalt auf das Waschen der Elektroden und Gefäße verwandt. Man konnte auf diese Weise dieselben Elektroden für die ganze Meßreihe benutzen. Die Reproduzierbarkeit betrug ca. 0,2 mV.

In der Tabelle 1 sind die Mittelwerte der Meßergebnisse verzeichnet. Einzelne Ketten ergaben höchstens 0,2—0,3 mV Abweichung. Die geringen Konzentrationsunterschiede von Cl' und Br' können bei der erreichten Meßgenauigkeit unberücksichtigt bleiben. Ebenso kann man die Aktivitäten der beiden Lösungen bei gleichem Lösungsmittel und gleichen Konzentrationen einander gleich setzen. Die geringfügigen Diffusionspotential-Korrektionen wurden nach der Formel von Henderson berechnet, indem die Überführungszahlen aus den bei Walden[4]) gegebenen Werten interpoliert wurden. Alle Messungen wurden auf 15° umgerechnet. Dazu dienten die speziell gemessenen Temperaturkoeffizienten der Ketten:

— 0,18 mV in Wasser
— 0,17 mV in 24,67% Alkohol
— 0,12 mV in 50,6% Alkohol.

In der Tabelle 2 sind die im Lösungsmittel II gemessenen EMK mit den berechneten EMK verglichen. Die Berechnung erfolgte nach der Formel (1) unter Zuhilfenahme der jeweils im Lösungsmittel I gemessenen EMK. Für die Löslichkeiten habe ich die Angaben von S. Zeitlin[5]) benutzt. Die eingeklammerten Werte sind aus den direkt gemessenen interpoliert.

Die Abweichungen $E_{ber.}$—$E_{beob.}$ übersteigen kaum 2 mV, d. h. 1,5%. Die Formel (1) findet also eine sehr gute Bestätigung.

Es muß die Änderung der EMK mit der Verdünnung betont werden. Obwohl die Konzentrationen von KCl und KBr immer dieselben sind, tritt eine deutliche Verminderung von E mit zunehmender Verdünnung ein. Eine analoge Erscheinung

Tabelle 2.

Lösungsmittel I	Lösungsmittel II	0,1 N				0,05 N				0,01 N				0,005 N				0,001 N			
		EMK ber.	EMK beob.	Δ mV	Δ %	EMK ber.	EMK beob.	Δ mV	Δ %	EMK ber.	EMK beob.	Δ mV	Δ %	EMK ber.	EMK beob.	Δ mV	Δ %	EMK ber.	EMK beob.	Δ mV	Δ %
Wasser	Äthylalkohol 24,67%	0,1480	0,1477	0,3	0,2	(0,1471)	(0,1463)	0,8	0,5	0,1466	0,1455	1,1	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	Äthylalkohol 50,6%	0,1422	0,1408	1,4	1,0	(0,1413)	(0,1394)	1,9	1,4	0,1408	0,1387	2,1	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	Äthylalkohol 75,06%	—	—	—	—	(0,1342)	0,1326	1,6	1,2	0,1337	(0,1322)	1,5	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Äthylalkohol 24,67%	Äthylalkohol 50,6%	0,1417	0,1408	0,9	0,6	(0,1403)	(0,1394)	0,7	0,5	0,1395	0,1387	0,8	0,6	(0,1377)	(0,1368)	0,9	0,6	0,1369	0,1360	0,9	0,7
Äthylalkohol 24,67%	Äthylalkohol 75,06%	—	—	—	—	(0,1333)	0,1326	— 0,7	— 0,5	0,1325	(0,1322)	0,3	0,2	(0,1307)	0,1313	— 0,6	— 0,4	—	—	—	—
Äthylalkohol 50,6%	Äthylalkohol 75,06%	—	—	—	—	(0,1324)	0,1326	— 0,2	— 0,1	0,1317	(0,1322)	— 0,5	— 0,4	(0,1298)	0,1313	— 1,5	— 1,1	—	—	—	—

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **33**, 556 (1900).
[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **24**, 1 (1900).
[3]) Ztschr. Elektrochem. **17**, 180 (1911).
[4]) P. Walden: Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösungen, 1924.
[5]) Ztschr. physikal. Chem. **121**, 39 (1926); s. auch: Landolt-Börnstein, Tabellen. 1. Ergänzungsband 1926.

Digitized by Google

wurde schon von A. E. Brodsky[1]) gefunden und theoretisch behandelt.

Weitere Schlußfolgerungen, wie auch der Vergleich mit den vorhandenen Literaturangaben, werden in einer demnächst erscheinenden ausführlicheren Arbeit neben weiteren Messungen gebracht.

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. E. Brodsky meinen Dank für die Anregung und ständige Hilfe bei der Durchführung dieser Untersuchung aussprechen.

Ekaterinoslaw U.S.S.R., Ukrainisches Wiss. Forschungsinstitut f. physikal. Chemie. Abt.: Chemische Thermodynamik. 15. Dezember 1928.

(Eingegangen: 17. Januar 1929.)

[1]) l. c. und Ztschr. Elektrochem. **32**, 1 (1926).

ZUR THEORIE DER ABSCHEIDUNG DES CHROMS AUS WÄSSRIGEN CHROMSÄURELÖSUNGEN. III.

Von *Erich Müller* und *J. Stscherbakow.*

In einer voraufgehenden Mitteilung[1]) wurden Versuche beschrieben, die bezweckten, die Theorie von der Bildung eines Diaphragmas auf der Kathode bei der Elektrolyse wäßriger Chromsäurelösungen dadurch zu prüfen, daß kathodisch in solchen Lösungen polarisierte Platinbleche mikroskopisch und röntgenographisch untersucht wurden. Es ergab sich, daß auf ersterem Wege ein Überzug auf der Kathode erst oberhalb des Potentials der Wasserstoffentwicklung, aber noch vor dem Potential der Chromabscheidung erkannt werden kann. Es wurde aber dort und auch schon früher[2]) darauf hingewiesen, daß schon bei weit edleren Potentialen ein Überzug vorhanden sein müsse. Die Notwendigkeit einer solchen Annahme muß hier, um das Folgende zu verstehen, nochmals klargelegt werden.

Taucht man einen glatten Platindraht in reinste, etwa 30%ige Chromsäurelösung, so nimmt er zufolge der stark oxydierenden Kraft dieser Säure ein sehr edles Potential von etwa 1,05 V gegen die Kalomel-Normalelektrode an. Polarisiert man jetzt den Draht in steigendem Maße kathodisch, so findet ganz gegen die Erwartung nur ein minimer Stromdurchgang statt, der erst beträchtlich wird, wenn die Wasserstoffentwicklung auftritt. Die reinste Chromsäure verhält sich also trotz ihrer sonst beobachteten stark oxydativen Wirkung bei der Elektrolyse etwa wie Schwefelsäure, d. h. als ob sie überhaupt kein Oxydationsmittel wäre. Denn normalerweise kann man bei einem halbwegs kräftigen Oxydationsmittel bei der Elektrolyse nur unter Aufwendung eines starken, zur Reduktion verbrauchten Stromes zur Wasserstoffentwicklung gelangen.

Diese Oxydations- bzw. Depolarisationsunfähigkeit der Chromsäure kann man nicht dem Umstande zuschreiben, daß etwa der Mechanismus der Reaktion

$$HCrO_4' + 7\,H^{\cdot} - 3\,F = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \quad . \quad (1)$$

ein besonders komplizierter und daher ihr Stattfinden ein seltenes ist, denn dann sollten auch bei der rein chemischen Oxydation Schwierigkeiten entstehen, wenn auch hier den Zwischenreaktionen ein größerer Spielraum gelassen ist. Wesentlich aber ist, daß an Kohlenkathoden und auch an platinierten Platinkathoden ein solches Ausbleiben der Reduktion nicht beobachtet wird, und daß sie auch an glattem Platin stattfindet, wenn gleichzeitig indifferente Ionen, SO_4'', NO_3' u. a. gegenwärtig sind.

Da nun weder, wie erwähnt, mikroskopisch noch röntgenographisch auf glatten Platinkathoden, die nicht bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert sind, ein Überzug festzustellen ist, so mußte ein indirekter Weg eingeschlagen werden, um sein Vorhandensein oder Nichtvorhandensein nachzuweisen.

Wir schlugen dazu einen besonderen Weg ein, der auf folgender Überlegung beruht.

Wie gesagt, nimmt ein glatter Platindraht in wäßriger Chromsäure sofort ein edles Potential an, das als Ruhepotential bezeichnet und durch R.P. abgekürzt sei. Wird nun der Draht kathodisch polarisiert, so erhält er ein anderes, unedleres Potential, das als Strompotential = S.P. bezeichnet sei. Unterbricht man nun die Stromzufuhr und mißt das Potential nach 1 Minute, so zeigt dasselbe einen Wert, den wir das Unterbrechungspotential = U.P. nennen wollen.

Wenn nun nach Polarisation auf ein bestimmtes S.P. das beobachtete U.P. von R.P. wesentlich abweicht, so darf man schließen, daß die Elektrode während der Polarisation nicht nackt war. Denn solange die während der Polarisation dabei beobachtete Stromstärke sich in verschwindend kleinen Grenzen bewegt, kann von einer Konzentrationspolarisation nur in ebensolchen Grenzen die Rede sein. Es durfte ferner angenommen werden, daß die Differenz zwischen R.P. und U.P. ein Vergleichsmaß sein würde für die Dichtigkeit des Überzuges, der die Chromsäure hindert, an die Kathode zu kommen und hier ihr ihrer Konzentration entsprechendes Potential zum Ausdruck zu bringen.

Ehe auf Einzelheiten dieser Überlegungen eingegangen werden kann, ist es nötig, die Resultate unserer Messungen zu kennen, weil sich an ihnen auch Einwendungen, die dagegen vorgebracht werden könnten, am leichtesten widerlegen lassen.

[1]) Erich Müller und Per Ekwall, Ztschr. Elektrochem. **35**, 84 (1929).

[2]) Erich Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 399 (1926).

Digitized by Google

Im großen und ganzen bestanden unsere Versuche in einer Aufnahme von kathodischen Strompotentialkurven, wie sie in ähnlicher Weise von Liebreich[1]) und E. Müller[2]) mitgeteilt werden, nur mit einigen wichtigen Modifikationen.

Als Lösung diente stets eine 30%ige Chromsäure. Diese, etwa 16 cm³, befand sich in einem U-Rohr aus Glas, in dessen beide Schenkel je ein schneckenförmig aufgerollter glatter Platindraht horizontal angeordnet war, von denen der eine als Anode, der andere als Kathode diente. Oberhalb der letzteren tauchte der eine Schenkel des mit derselben Chromsäure gefüllten elektrolytischen Stromschlüssels ein, der die flüssige Verbindung mit einem ebenfalls mit Chromsäure gefüllten Zwischengefäß herstellte. Ein zweiter mit n-KCl gefüllter Stromschlüssel verband dann das Zwischengefäß mit der Normal-Kalomelelektrode (Hg, Hg_2Cl_2, n-KCl). Zwischen Anode und Kathode wurden, in der üblichen Weise von einem Gefällsdraht abzweigend, steigende polarisierende Spannungen angelegt und die Spannungsdifferenz: Kathode-Normalelektrode jeweils durch Kompensation mit dem Capillar-Elektrometer als Nullinstrument gemessen; da die Kathode aus einem Draht von 0,7 mm Durchmesser und 9 cm Länge bestand, so hatte sie eine Oberfläche von etwa 0,2 cm². Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Milliamperemeter gestattete, die Stromstärke abzulesen.

Ganz reine Chromsäure, wie sie für den ersten Versuch verwendet wurde, wurde in folgender Weise hergestellt.

Chromsäure, von Merck als „chemisch rein, Schwefelsäure frei" bezogen, wurde mit wenig $Ba(OH)_2$ geschüttelt, um sie von einem noch vorhandenen Gehalt von 0,05 bis 0,1% SO_4'' zu befreien. Nach dem Filtrieren durch ein Schottfilter wurde sie eingedampft, heiß durch Glaswolle filtriert und die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle zur Herstellung der 30%igen Säure benutzt.

[1]) E. Liebreich, Ztschr. Elektrochem. **27**, 95, 452 (1921); **29**, 208 (1923); **30**, 186 (1924).
[2]) Erich Müller, l. c.

Die Resultate von Versuch 1 mit dieser reinsten Säure sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Wir betrachten zunächst die beiden unteren, in geringer Entfernung verlaufenden Kurven. Sie stellen die Abhängigkeit der Stromstärke i von dem Kathodenpotential (S.P.) dar, welch' letzteres — gemessen gegen die Normalelektrode — stets mit ε_c bezeichnet sei. i, die Stromstärke, dient als Ordinate, ε_c als Abszisse. Daß wir zwei Stromspannungskurven zeichnen, hat im Folgenden seinen Grund. Legt man nämlich an Anode und Kathode eine bestimmte Polarisationsspannung an, so ändern sich die zusammengehörigen Werte von i und ε_c mit der Zeit. Die nach etwa $^1/_2$ Minute abgelesenen

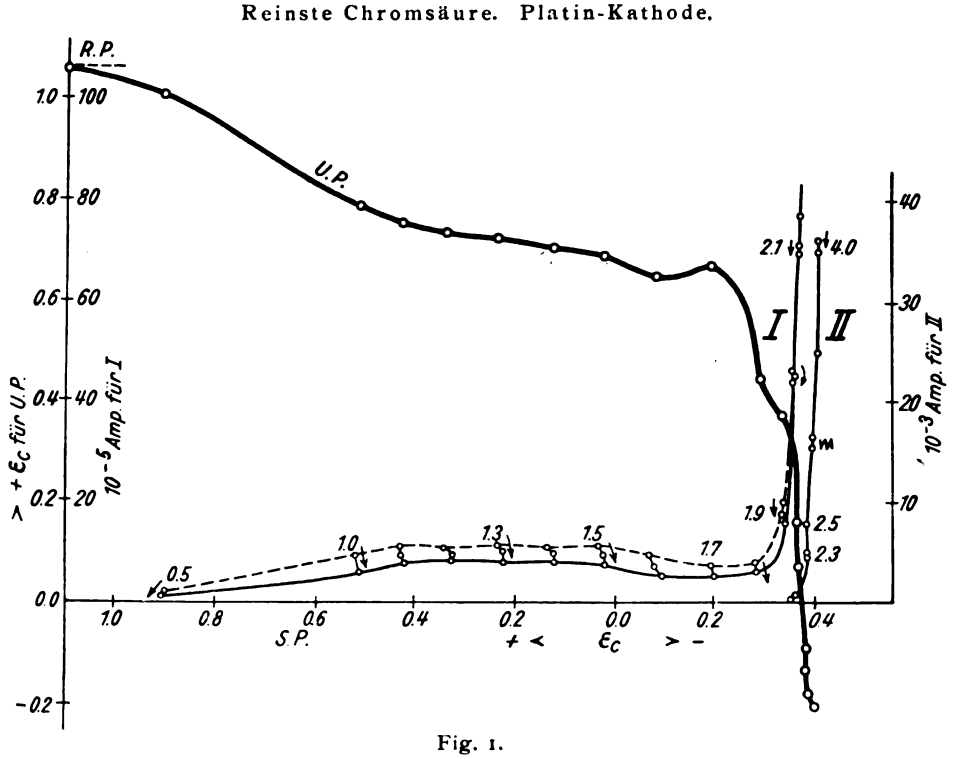


Fig. 1.

Werte (kleine Kreise) — Primärwerte — liegen auf der gestrichelten Kurve, die etwa nach 2 bis 5 Minuten gemessenen auf der ausgezogenen — Sekundärwerte. Die zu einer bestimmten Polarisation gehörigen Primär- und Sekundärwerte sind durch einen von oben schräg nach unten gehenden Strich miteinander verbunden. Die Größe der Polarisationsspannung ist jeweils beigeschrieben, und der Sinn der zeitlichen Änderung ist durch einen Pfeil angedeutet.

Die Messung geschah also folgendermaßen. Der Strom wird bei einer bestimmten, vom Gefällsdraht abgezweigten Polarisationsspannung eingeschaltet. Nach $^1/_2$ Minute wird i und ε_c gemessen (kleiner Kreis der gestrichelten Kurve). Diese Messung wird alle halbe Minuten wiederholt (manchmal angegeben durch die kleinen Kreise zwischen gestrichelter und ausgezogener Kurve) letztmalig

Digitized by Google

nach 2 oder 5 Minuten (kleiner Kreis auf der ausgezogenen Kurve). Nun wird der Strom unterbrochen und nach 1 Minute das Potential ohne Stromschluß, also U.P. bestimmt. Dieses findet sich senkrecht über dem Sekundärwert auf der oberen dick ausgezogenen Kurve als größerer Kreis angegeben. Für die U.P.-Kurve gelten die ε_c-Werte, die links auf der Senkrechten angeschrieben sind. Die U.P.-Kurve stellt also die Abhängigkeit der Unterbrechungspotentiale von dem Sekundärwert des Polarisationspotentials dar. Die Stromspannungskurve II ist die Fortsetzung von I mit einem weniger empfindlichen Amperemeter. Für I gelten als Ordinaten die links aufgezeichneten i (in 10^{-5} A), für II die rechts i (in 10^{-3} A).

Das allgemeine Bild der Stromspannungskurve entspricht dem von E. Müller (l. c.) für reinste Chromsäure gegebenen. Ein verstärkter Stromdurchgang erfolgt erst bei $\varepsilon_c \sim -0{,}275$ V. Hier kann man die ersten Wasserstoffbläschen an der Kathode haften sehen. Mit steigender Polarisation bedecken sie die Elektrode mehr und mehr und fangen schließlich an, in der Lösung emporzusteigen.

Aber wir können aus unseren Kurven doch etwas mehr herauslesen. Betrachten wir zunächst die gestrichelte und die ausgezogene Strompotentialkurve bis kurz vor der Wasserstoffentwicklung. Die Primärwerte liegen stets bei höherem i und positiverem ε_c als die Sekundärwerte, d. h. bei konstanter Polarisationsspannung sinkt mit der Zeit die Stromstärke und steigt das Potential, was auf eine zeitliche Erhöhung eines Widerstandes hindeutet. Daß diese Erscheinung mit der Filmbildung im Zusammenhang steht, lehrt eine Betrachtung der U.P.-Kurve, die mit steigender Polarisation erst schneller, dann langsamer zu immer negativeren Werten absinkt. Wenn während der Polarisation die Kathode nackt bliebe, so wäre nicht einzusehen, warum sie nicht nach Stromunterbrechung das ursprüngliche Ruhepotential annehmen sollte. Es muß also etwas auf der Kathode sein, was das Andringen der Chromsäure auch nach Stromunterbrechung erschwert, und dieses etwas muß um so stärker wirken, je stärker die Polarisation war. Das ist nach unserer Auffassung der Film. Kurz vor dem Sichtbarwerden der ersten Wasserstoffbläschen stürzt nun die U.P.-Kurve jäh zu negativen ε_c-Werten ab. Von diesem Moment ab muß also die Filmverdickung einen plötzlich eintretenden Fortschritt machen und es erscheint zweifellos, daß dieses dadurch bedingt ist, daß die Wasserstoffentwicklung eine starke Vermehrung der OH'-Konzentration an der Kathode mit sich bringt.

Die Verhältnisse liegen offenbar folgendermaßen. Die unpolarisierte Kathode ist nackt, die Chromsäure kann ungehindert andringen und ihr Potential ihrer Konzentration entsprechend zum Ausdruck bringen R.P. Wird jetzt schwach kathodisch polarisiert, so wird die Chromsäure zu Cr (3) reduziert, was einen Stromfluß bedingt. Dieses Cr (3) wird aber sofort vom nachfolgenden CrO_3 zu einer unlöslichen Verbindung von chromsaurem Chromoxyd gebunden, wobei wesentlich ist, daß gemäß

$$HCrO_4' + 7\,H^{\cdot} + 3\,F = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \quad (1)$$

bzw. $$HClO_4' + 3H_2O + 4\,F = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7\,OH' \quad (2)$$

bei dieser Reduktion mehr OH' entsteht, als zur Fällung des $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ als Hydroxyd benötigt wird, so daß es nicht undenkbar ist, daß trotz des stark sauren Elektrolyten an der Kathode sogar eine basische Verbindung entsteht. Legt sich diese Verbindung an die Kathode als ein feinporiger Film, so wird sofort das Andringen der Chromsäure und damit seine depolarisierende Wirkung, seine Reduktion verhindert oder erschwert. Dadurch muß der Strom zurückgehen und ε_c steigen, wie es ja auch beobachtet wird. Unbedingt nötig ist es aber, worauf schon früher[1]) hingewiesen wurde, anzunehmen, daß das Diaphragma aus chromsaurem Chromoxyd, wenn es eine so radikale Wirkung hat, molekular gerichtet ist derart, daß das Cr (3) nach der Kathode, das CrO_4 nach der Anode zu liegt, wie es ja auch aus seiner ganzen Entstehungsweise naheliegt. Denn da sich auch das basische chromsaure Chromoxyd in Chromsäure löst, so wäre beim Nichtvorhandensein einer solchen Richtung nicht zu verstehen, wie das Diaphragma der anprallenden Chromsäure standhalten sollte. Denn offenbar kann die Chromsäure nur dann lösen, wenn ihr Wasserstoffion mit dem Cr (3) bzw. dem basischen Bestandteil des Films zusammentrifft.

Bei kleinem ε_c wird zunächst die Reduktionsgeschwindigkeit klein und der Film weniger dicht sein, die Chromsäure wird, zuerst mit ihrem kleinen und voraneilenden H·Ion wenn auch langsam eindringen, und wenn dieses an das Cr (3) gelangt ist, den Film lösen. Dadurch wird an der Elektrode eine erhöhte CrO_3-Konzentration geschaffen, die bei dem herrschenden ε_c zur erhöhten Reduktion, aber auch zur erneuten Filmbildung führt. Kurz, es wird ein Gleichgewichtszustand geschaffen, bei dem Diffusionsgeschwindigkeit bzw. Lösungsgeschwindigkeit und Reduktionsgeschwindigkeit gleich geworden sind, was zu einem konstanten Strom und zu einer konstanten, wenn auch sehr kleinen CrO_3 konz. an der Elektrode führt. Wird jetzt ε_c gesteigert, so wächst auch die Reduktionsgeschwindigkeit. Dies führt zu einer momentanen Verstärkung des Stromes unter Verminderung der CrO_3-Konzentration, der aber alsbald wieder auf seinen Wert zurückgeht, der durch die konstante Diffusionsgeschwindigkeit gegeben ist. Letztere bleibt aber nur konstant, wenn das Diaphragma bei Erhöhung von ε_c seine Dichte nicht verändert. Tatsächlich aber lehrte die U.P.-Kurve,

[1]) Erich Müller, Ztschr. Elektrochem. **5**, 470 (1899); **7**, 398 (1901); **8**, 909 (1902); **34**, 399 (1926); **35**, 84 (1929).

Digitized by Google

daß es sich verstärkt. Damit müßten also auch die Diffusionsgeschwindigkeit und infolgedessen auch die Stromstärke, d. h. die Sekundärwerte mit steigendem ε_c abnehmen. Dies kann man nun nicht beobachten. Im Gegenteil steigt sie anfangs ein wenig an. Es hat daher den Anschein, als ob die freie Diffusion der Chromsäure durch elektrostatische Wirkung begünstigt wird, eine Annahme, zu der wir später wieder geführt werden. Mit steigendem ε_c würde in diesem Falle Diffusion und Reduktion bzw. Stromstärke regelmäßig ansteigen, wenn nicht die mit der Reduktion steigende Filmverdickung den genannten Einfluß kompensierte bzw. überkompensierte, d. h. die Diffusion verminderte.

Der auffallendste und interessanteste Unterschied gegen Fig. 1 ist nun der Verlauf der U.P.-Kurve. Während diese nämlich bei Fig. 1 bei Überschreitung von $\varepsilon_c = 0{,}0$ noch weiter absinkt, ja später sogar abstürzt, steigt sie bei Fig. 2 von hier an plötzlich zu positiven Werten an und erreicht fast das Ruhepotential der frischen, unpolarisierten, nackten Platinelektrode.

Dies zeigt deutlich, daß die Kathode bei Gegenwart von SO_4'' zunächst, wie auch bei Abwesenheit, während der Polarisation mit dem zusammenhängenden Film überzogen ist, bis zum Potential $\varepsilon_c = \pm 0{,}0$ V. Bei stärkerer Polarisation aber bewirkt SO_4'' eine Öffnung, wie früher gesagt wurde, eine Lädierung desselben, so daß nach Strom-

Chromsäure, 0,2% SO_4. Platin-Kathode.

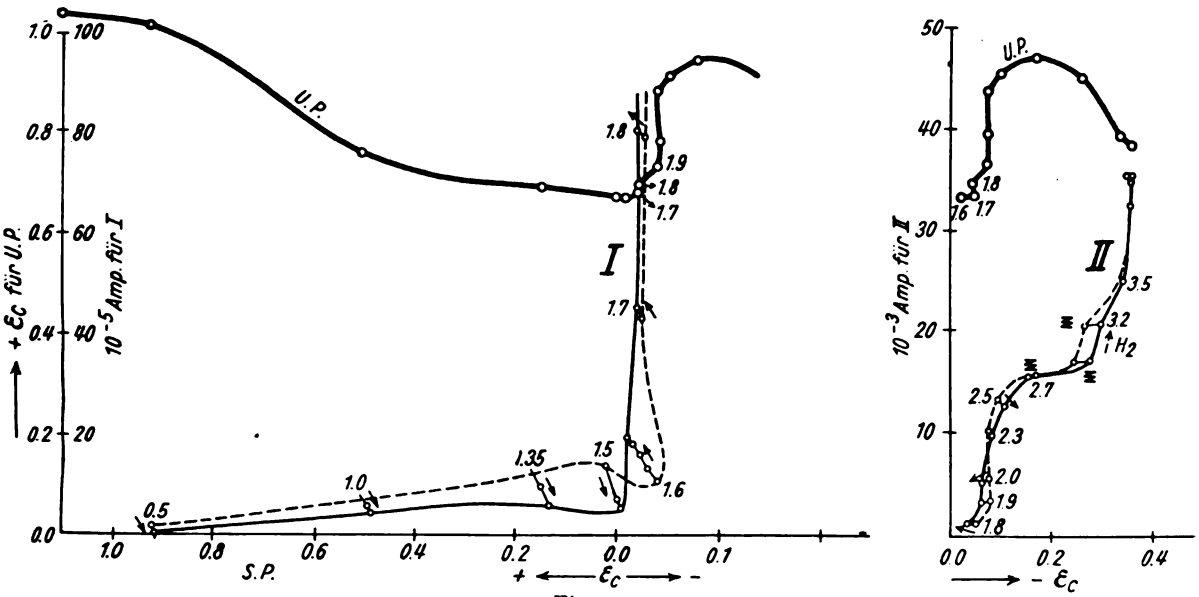


Fig. 2.

Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß zu der Lösung der Chromsäure 0,2% vom Gewicht der letzteren Na_2SO_4 zugesetzt wurde. Die erhaltenen Resultate bringt Fig. 2. Gegen Fig. 1 erkennen wir mehrere charakteristische Unterschiede. Während in ganz reiner Chromsäure der Anstieg der Strompotentialkurve erst bei $-\varepsilon_c \sim 0{,}275$ unter Wasserstoffentwicklung erfolgt, verfrüht die kleine SO_4''-Konzentration den Anstieg auf ein $\varepsilon_c \sim \pm 0{,}0$ V. Und zwar ist dieser Anstieg nicht durch die Wasserstoffentwicklung bedingt, deren Potential ja auch noch nicht erreicht ist, sondern durch die zur Schlierenbildung führende Reduktion zu Cr(3). II ist wieder die Fortsetzung von I mit vergrößertem Ordinatenmaßstab (10^{-3} A). In der Nähe der Wasserstoffentwicklung treten kleine, mit $\lesssim$ bezeichnete Schwankungen auf, die wahrscheinlich durch zeitweilige Verstopfung der Filmporen mit dem Gas hervorgerufen sind.

unterbrechung die Chromsäure an den lädierten Stellen auf die nackte Elektrode dringen und ihr Potential zum Ausdruck bringen kann. Dessenungeachtet kann der größte Teil der Elektrode noch mit dem Film überzogen sein; denn es genügen unter Umständen winzige Löcher in demselben, um die Elektrode auf die Konzentration der Chromsäure im Schoße der Lösung ansprechen zu lassen.

Wenn diese lädierende Wirkung lediglich dadurch hervorgerufen würde, daß die SO_4''-Ionen durch ihre bloße Gegenwart die Filmbildung beeinflußten in der Weise, daß sie etwa die Aufpressung der kolloid gedachten Filmsubstanz auf die Kathode durch Elektroendosmose erschwerte oder unvollkommen machte — eine Annahme, die früher vorgebracht wurde —, dann müßte sich die Gegenwart von SO_4'' auf die Stromspannungskurve und auf die U.P.-Kurve auch bei ε_c-Werten bemerkbar machen, die positiver sind als $\pm 0{,}0$ V,

Digitized by Google

wo doch die Filmbildung schon längst stattfindet. Bis 0,0 V verlaufen aber diese Kurven in Fig. 1 (ohne) und in Fig. 2 (mit SO_4'') ohne wesentliche Unterschiede. Erst oberhalb 0,0 V tritt ein solcher markant in die Erscheinung. Dies macht den Schluß unabweislich, daß die lädierende Wirkung des SO_4'' die Erreichung eines bestimmten Kathodenpotentials zur Voraussetzung hat. Dies möchten wir, wie schon oben, mit Vorbehalt so deuten, daß die H·Ionen, bevor sie entladen werden können, durch elektrostatische Wirkung erst durch den Film gezogen werden müssen. Dabei wird aber das Anion mitgenommen. Das Wasserstoffion wird dabei wegen seiner Kleinheit leichter durch die Poren befördert als das massige Anion. Sofestgehalten, daran gehindert wurde, kann es sich nunmehr, gefolgt von seinem Anion, nach dort bewegen. Wir haben jetzt eine unter dem Einfluß der Spannung stattfindende gerichtete Diffusion. Ob zum Hereinziehen des HSO_4'- oder $HCrO_4'$-Ions eine verschiedene Spannung benötigt wird, läßt sich sicht sagen. Nehmen wir aber wegen des ähnlichen Baues an, das sei nicht der Fall, so wird doch das H· mit nachfolgendem $HCrO_4'$, wenn es an die Kathode gelangt ist, wegen der Depolarisation des letzteren entladen, das H· mit nachfolgendem nicht depolarisierenden HSO_4'' aber nicht, weil das Wasserstoffpotential noch nicht erreicht ist. HSO_4' wird also die durch sein Eindringen hervorgerufene Säuerung an der Kathode erhalten

Chromsäure, Spur SO_4. Platin-Kathode.

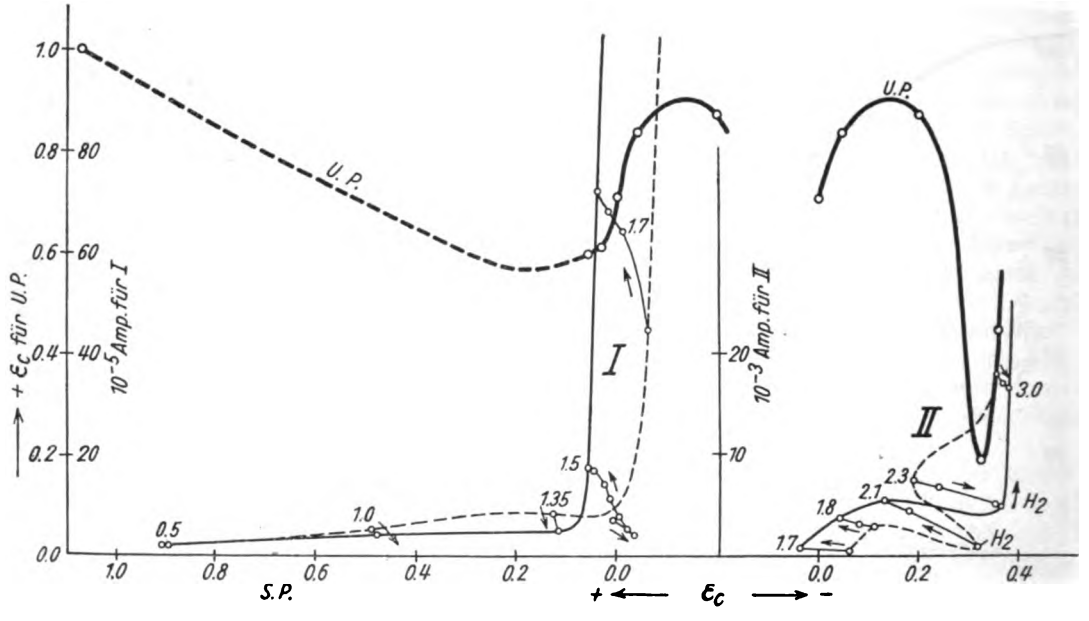


Fig. 3.

lange die Kathodenspannung noch nicht so groß ist, daß letzteres mit hineingezogen wird, wird mit wachsendem ε_c eine immer größer werdende Entfernung zwischen den beiden Ionen und dadurch bedingte Spannung hergevorrufen; das Wasserstoffion wird immer mehr in das Diaphragma hineingezogen, das Anion sitzt zunächst noch draußen. Hierbei kann das H·-Ion bis an den nach der Kathode gerichteten basischen Teil des Diaphragmas gelangen und auf letzteres lösend wirken. Da es aber eben nur das H·-Ion ist, das durch das Diaphragma dringt, so ist es gleichgültig für die lösende Wirkung, ob außerhalb desselben ein Elektrolyt-SO_4'' zugegen ist oder nicht. So mögen die Verhältnisse bis zur Erreichung des Potentials 0,0 V liegen. Wird die Spannung weiter gesteigert, so wird jetzt auch das massige Anion hineingezogen. Während vorher das H·-Ion unter Umständen nicht bis zur Kathode gelangen konnte, weil es, von dem außerhalb des Diaphragmas sitzenden Anion und das Diaphragma an dieser Stelle lösen. $HCrO_4'$ dagegen wird wegen der Reaktion

$$HCrO_4' + 3\,H_2O + 3\,F \rightarrow Cr''' + 7\,OH' \quad . (2)$$

keine Säuerung hervorrufen und zudem an der Stelle wo es auftrifft und reduziert wird, das Diaphrama verstärken.

Diese Überlegungen bringen eine Erklärung für eine weitere charakteristische Erscheinung, die die Gegenwart von SO_4'' mit sich bringt. Die primäre (gestrichelte) und die sekundäre (ausgezogene) Stromspannungskurve schneiden sich nämlich in Fig. 2 bei dem Potential ε_c = Null, d. h. oberhalb dieses Wertes steigt bei gegebener Polarisation i und sinkt ε_c, während vorher das Umgekehrte der Fall war. Hier wird also ein Widerstand an der Kathode mit der Zeit beseitigt; dies erklärt sich folgendermaßen. Bei einer Polarisation von 1,5 V z. B. hat eben die Lädierung begonnen. Es sind also einige Stellen der Kathode

Digitized by Google

nackt. Wird jetzt die Polarisation auf 1,6 V gesteigert, so werden hier die andringenden $HCrO_4'$ in erhöhtem Maße reduziert, was eine Stromverstärkung bedingt, die aber alsbald wegen damit verbundener Filmverdichtung zurückgeht. Mittlerweile löst aber — dazu gehört Zeit — die durch die bedeckten Stellen hindurchgezogene H_2SO_4 den Film, wodurch die Stromstärke wieder ansteigt.

Noch deutlicher treten diese Erscheinungen auf, wenn der Gehalt an SO_4'' geringer ist. Fig. 3 bezieht sich z. B. auf den Fall, daß die von Merck bezogene Chromsäure nur mit $Ba(OH)_2$ geschüttelt worden war, ohne dieselbe danach noch einmal

Bei den weiter gesteigerten Spannungen begegnen wir neuen Erscheinungen, wieder bei Fig. 3 II bei wenig SO_4''-Gehalt ausgeprägter als bei Fig. 2 II. Die Stromspannungskurven erfahren nämlich eine sprungartige Änderung vor der Wasserstoffentwicklung, die ein horizontales Stück bedingt, und in dieser Gegend schneiden sich Primär- und Sekundärkurve zum zweiten Mal. So bedingt z. B. in Fig. 3 II die Polarisation mit 2,1 V zuerst bei kleinem i und hohem ε_c das erste Auftreten an der Elektrode haftender Wasserstoffbläschen, deren Bildung unter Anstieg von i und Absinken von ε_c verschwindet; bei 2,3 V dagegen ist zunächst

Chromsäure, 1% SO_4. Platin-Kathode.

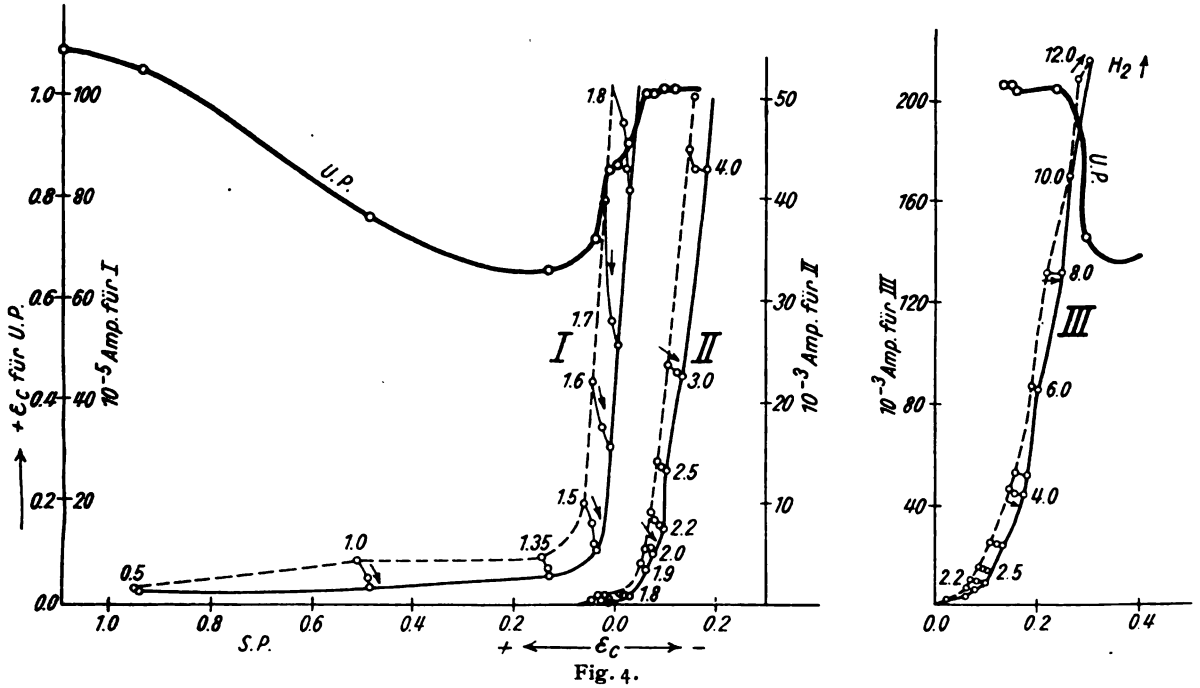


Fig. 4.

umzukristallisieren. Der SO_4''-Gehalt war nicht bekannt, jedenfalls aber äußerst gering. Der Umstand, daß sich die Fig. 3 von der Fig. 1, wo reinste Chromsäure verwendet wurde, deutlich unterscheidet, zeigt, wie außerordentlich empfindlich die Erscheinungen gegen SO_4'' sind.

An Fig. 3 erkennen wir, daß bei Gegenwart von nur Spuren von SO_4'' das durch Lösen des Films bedingte Lädieren längere Zeit in Anspruch nimmt, wodurch die Divergenz der primären und sekundären Stromspannungskurve nach Überschreiten des Kathodenpotentials Null größer wird. Hier sehen wir auch z. B. bei einer Polarisation von 1,5 V deutlich den mit der Filmverdickung im Zusammenhang stehenden anfänglichen Rückgang der Stromstärke und den sich anschließenden, durch den zeitlichen Fortschritt der Lösung oder Lädierung des Films bedingten Wiederanstieg. II ist wieder die Fortsetzung der Kurven I mit vergrößertem Maßstab für die Stromstärke (10^{-3} A). i groß und sinkt unter Anstieg von ε_c bis zur Wasserstoffentwicklung.

Der Sprung ist bedingt durch die beginnende Wasserstoffentwicklung, die wie schon erwähnt, die OH'-Konzentration erhöht und an den zuvor lädierten Stellen die Neubildung des Films erleichtert und damit insgesamt die Zahl der lädierten Stellen vermindert. Wir haben uns die Vorgänge während der Lädierung nicht so vorzustellen, daß mehr oder weniger große „Löcher" sich an bestimmten Stellen des Films dauernd vorfinden, sondern daß sie an fortwährend wechselnden Stellen entstehen und wieder verschwinden, um an anderen aufzutreten. Steigende Lädierung ruft mithin insgesamt eine Vergrößerung der wirksamen Kathodenfläche — Verminderung der Stromdichte hervor, steigende Abdeckung eine Erhöhung der letzteren. Daß bei eben beginnender H_2-Bildung eine Filmverstärkung auftritt, geht auch deutlich aus dem plötzlichen Umbiegen der U.P.-Kurve

Digitized by Google

zu negativen Werten an dieser Stelle hervor. Ist dann die Entwicklung von Gasblasen eingetreten, so steigt die U.P.-Kurve wieder an, weil durch die Durchmischung die OH'-Konzentration an der Kathode wieder vermindert wird, vielleicht auch eine mechanische Lädierung durch das Gas hinzukommt.

Der Sprung ist um so ausgeprägter und tritt bei um so höheren Stromstärken in Erscheinung, je größer die SO_4''-Konzentration ist, denn mit ihr wächst die Lädierung und die Größe der wirksamen (nackten) Kathodenoberfläche, damit aber auch die Menge der Chromsäure, die reduziert werden muß, um das Wasserstoffpotential zu erreichen.

Chromsäure, 5% SO_4. Platin-Kathode.

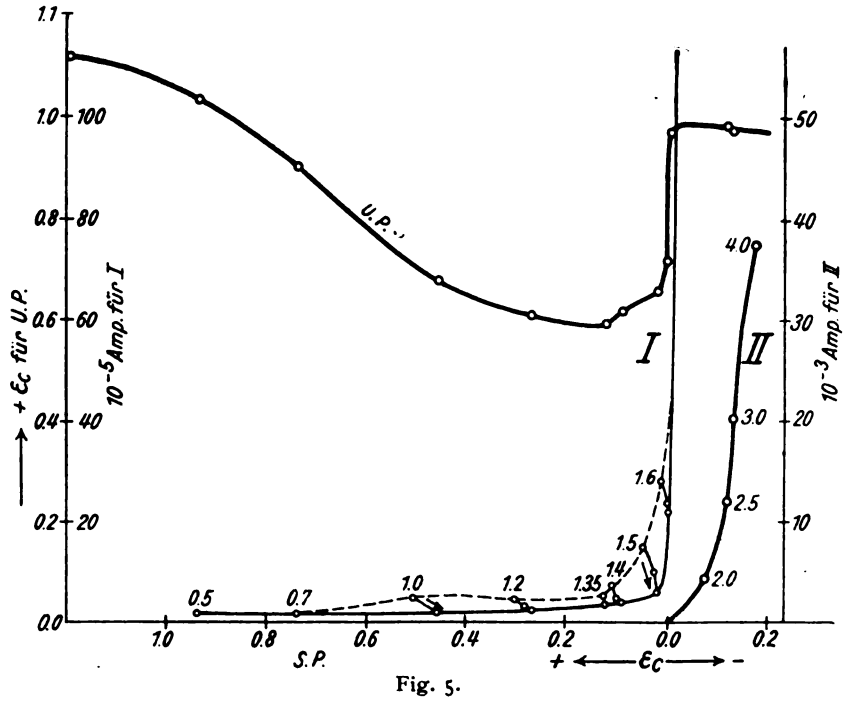


Fig. 5.

In Fig. 4, wo die Konzentration des SO_4'' auf 1% und in Fig. 5, wo sie auf 5% gesteigert wurde, wird die Lädierung bzw. die Vergrößerung der Kathodenoberfläche so stark, daß das Potential der Wasserstoffentwicklung nur mit erheblichen Strömen erreicht werden kann und daß dann wegen der Konzentrationspolarisation der Chromsäure dieses Erreichen mehr und mehr kontinuierlich und weniger sprunghaft erfolgt (II und III sind wieder die Fortsetzung von I).

Nehmen wir gar eine Chromsäurelösung mit 10% SO_4'', so ist jetzt die Chromsäure, die also in reinster Lösung unreduzierbar ist, praktisch reduzierbar geworden. Die eine Merkwürdigkeit bleibt aber trotzdem bestehen, daß nämlich der Vorgang

$$HCrO_4' + 7\,H' + 3\,F \rightarrow Cr''' + 4\,H_2O \quad . (1)$$

an der Kathode praktisch nicht reversibel ist, in welchem Falle nämlich die Reduktion schon bei einem Kathodenpotential von $\sim +1$ V beginnen und sich mit steigendem Potential nach bekannten Gesetzen verstärken sollte, während in Wirklichkeit selbst bei so hohem SO_4''-Gehalt dazu ein Potential von mindestens 0,0 V benötigt wird. Die Irreversibilität ist aber eine nur scheinbare, nicht im Vorgang selbst liegende, sondern in seinen Folgereaktionen begründete, indem unter den besonderen an der Kathode vorliegenden Bedingungen der anfänglich tatsächlich stattfindenden Reaktion durch Abtrennung der Elektrode von der Lösung durch einen Film, die Möglichkeit genommen wird, sich fortzusetzen. Diese Möglichkeit kann nur dadurch herbeigeführt werden, daß das Hindernis, der Film, beseitigt wird. Dazu sind zwar die SO_4-Ionen befähigt, aber erst, wenn die Kathode ein Potential von 0,0 V erreicht hat.

In Fig. 4 und 5 finden wir nicht mehr das Sichschneiden der primären und sekundären Stromspannungskurven wie bei Fig. 2 und 3, weil bei der hohen SO_4''-Konzentration die Geschwindigkeit der Lädierung die der Filmbildung übertrifft bzw. sehr schnell einholt.

Aus den zeitlichen Änderungen, die die Stromstärke und das Kathodenpotential nach Anschaltung einer bestimmten Polarisationsspannung erfahren und aus dem Potential, das die Elektrode nach Unterbrechung zeigt, dem U.P., haben wir weitgehende Schlüsse über die an der Kathode stattfindenden Vorgänge gezogen. Es erscheint deshalb nötig, diese Erscheinungen noch etwas genauer darzustellen. Dazu dienen die folgenden Figuren. In Fig. 3 A sind sämtliche Messungen zusammengestellt, die zur Konstruktion der Kurven in Fig. 3 dienten. Als Abszisse dient hier die Zeit in Minuten nach Beginn des Versuches, zu der die Messungen gemacht wurden. Die kleinen Kreise bedeuten die Stromstärke,; für sie gilt der Ordinatenmaßstab 10^{-5} A bzw. 10^{-3} A. Die gesternten Kreise sind die Kathodenpotentiale während der Polarisation (P.S.-Werte), die großen Kreise die nach Unterbrechung (U.P.-Werte). Sind letztere Kreise schwarz ausgefüllt, so beziehen sie sich auf 1 Minute nach Unterbrechung. Für die Potentiale gilt als Ordinatenmaßstab ε_c in Volt.

Die zwischen dem Ein- und Ausschalten einer bestimmten Polarisationsspannung beobachteten Messungen sind durch ein Kurvenstück miteinander verbunden, und an diesem Kurvenstück ist die betreffende Polarisationsspannung vermerkt (Volt).

(Tabelle zu Fig. 5 siehe S. 230.)

Digitized by Google

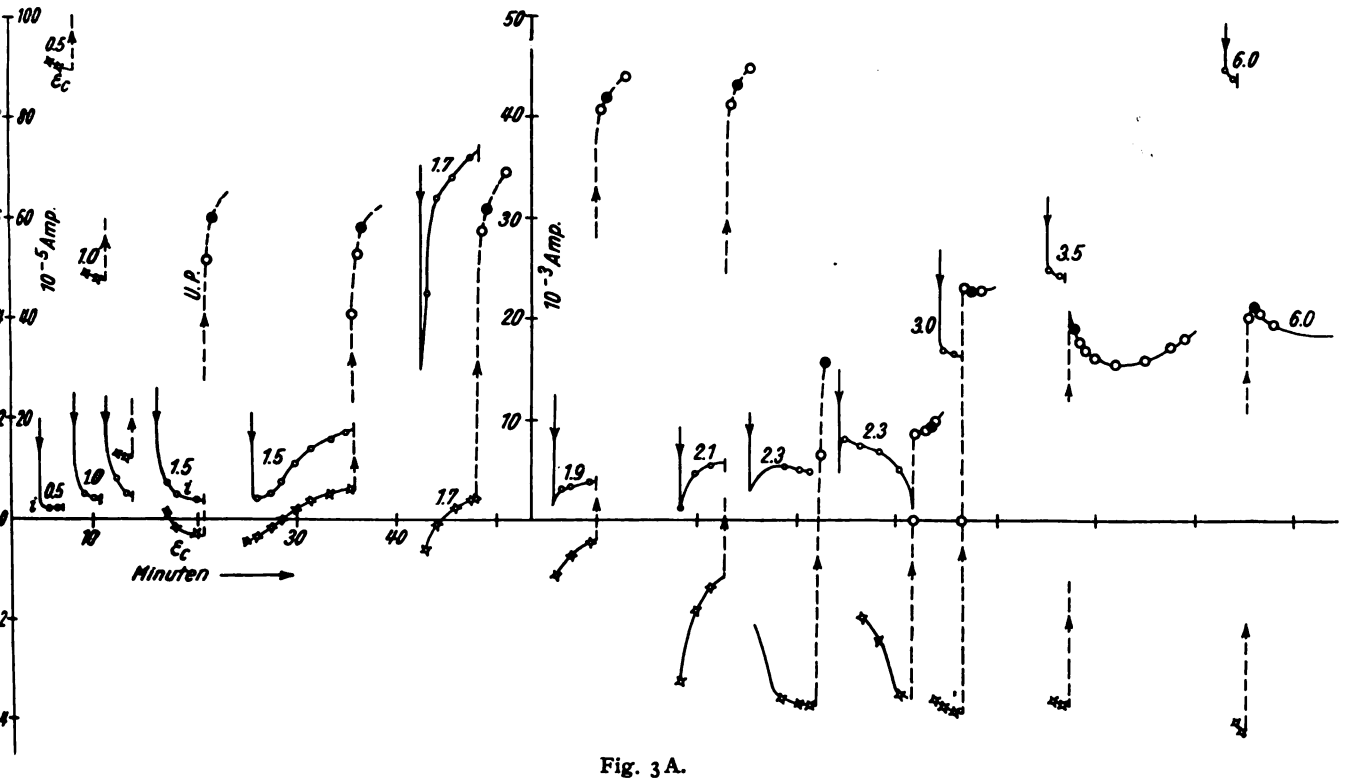


Fig. 3 A.

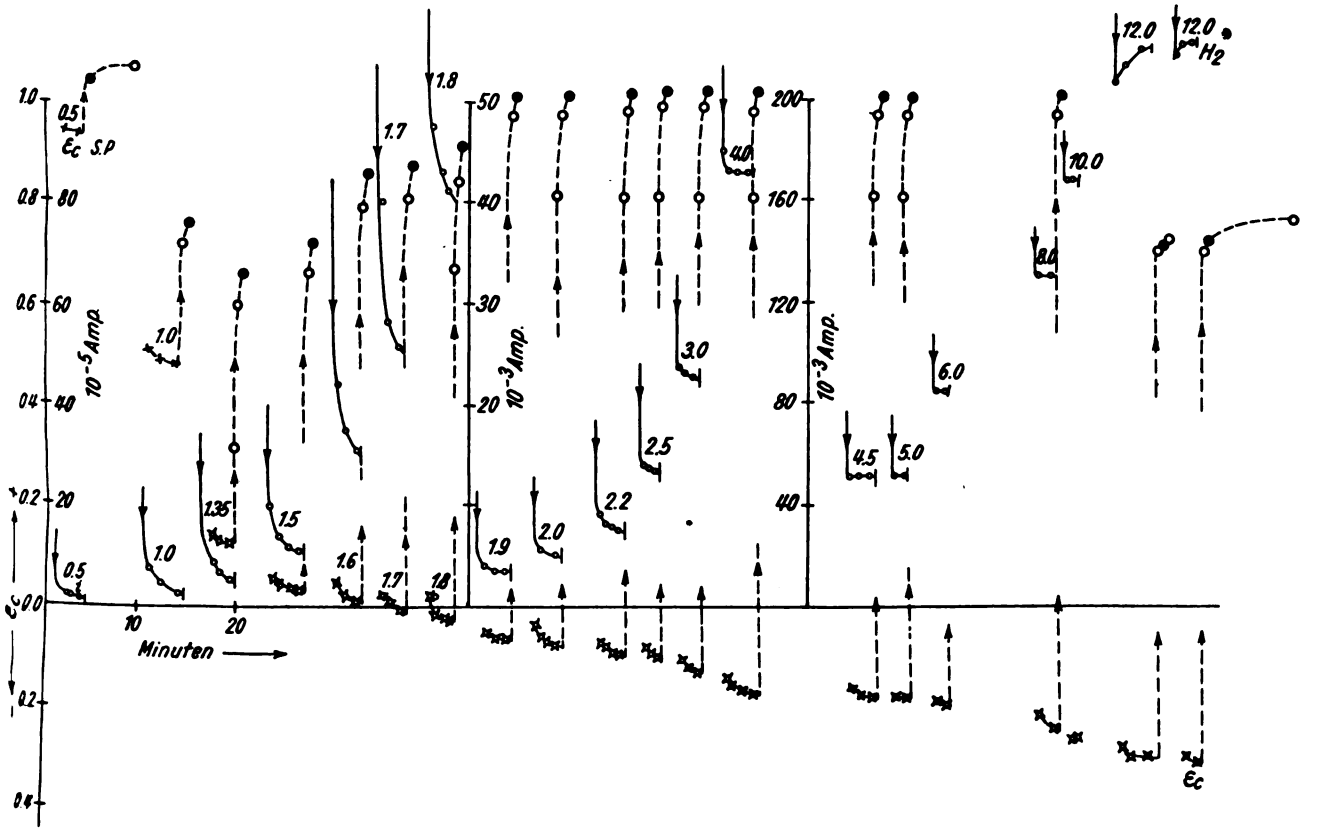


Fig. 4 A.

Digitized by Google

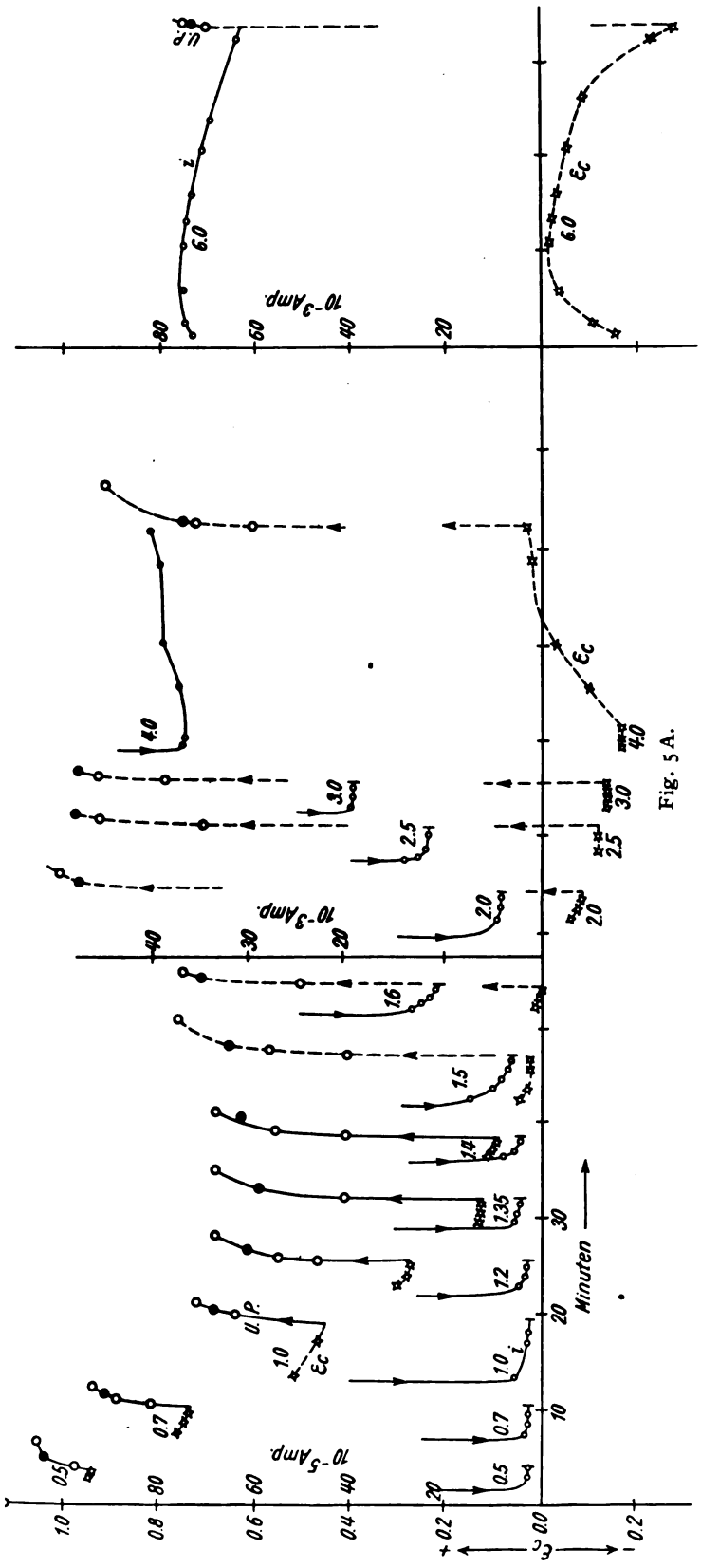


Fig. 5A.

Z. B. Nach 16 Min. Polarisationsspannung von 1,5 V angelegt (s. Fig. 3 A, 1,5)

Gemessen nach	Min.	10^{-5} A	ε_0 V	U.P. Volt
	16	7	+ 0,012	—
	17	5	− 0,020	—
	19	4	− 0,030	—
Strom unterbrochen	$19^1/_2$	—	—	—
gemessen	20	—	—	+ 0,516
	$20^1/_2$	—	—	+ 0,600
1,5 V angeschaltet	26,5	—	—	—
gemessen	27	4	− 0,038	—
	$28^1/_2$	5	− 0,020	—
	$29^1/_2$	7,5	− 0,004	—
	30,0	11	+ 0,018	—
	31,5	14	+ 0,036	—
	33,5	15,5	+ 0,050	—
	35,0	17	+ 0,059	—
Strom unterbrochen	35,5	—	—	+ 0,405
	36,0	—	—	+ 0,526
	36,5	—	—	+ 0,582

In die Figuren sind manchmal nur einzelne dieser Werte eingetragen. Außerdem liegen zwischen Ausschaltung und Wiedereinschaltung des Stromes nach Ablesung des U.P. meist längere Zeiten, als aus der Kurve zu entnehmen ist. Hätten wir dieses in der Zeichnung richtig dargestellt, so wäre sie zu ausgedehnt geworden. Die Abszissen bedeuten also streng nur Minuten innerhalb einer Meßperiode vom Einschalten der Polarisationsspannung über das Ausschalten bis zur letzten eingezeichneten Messung des U.P.

Aus diesem Beispiel dürfte die Methode der Darstellung der Resultate deutlich genug werden.

In derselben Weise finden sich in Fig. 4A und 5A die Messungen zusammengestellt, die zur Konstruktion der Kurven in Fig. 4 und 5 gedient haben.

Der hier in allen Fällen, wo SO_4'' zugegen ist, bei ~ 0,0 V beobachtete Anstieg der Stromspannungskurve liegt bei den von E. Müller (l. c.) früher mitgeteilten Kurven höher, ebenso der zweite Anstieg, bei dem die Wasserstoffentwicklung beginnt. Es rührt dies, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugten, daher, daß dort mit einer viel kleineren, mit einer Spitzenkathode gearbeitet wurde, während wir einen Draht benutzten und dazu noch ein empfindlicheres Amperemeter (Maßstab 10^{-5} gegen 10^{-8} A).

Die folgenden Versuche wurden mit einer Chromkathode, einem mit Chrom elektrolytisch überzogenen kleinen Kupferblech von ~ 0,5 cm^2 Oberfläche in derselben Weise mit $30^0/_0$iger Chromsäurelösung durchgeführt. Fig. 6 bezieht sich auf $0{,}06^0/_0$ SO_4, Fig. 7 auf $10^0/_0$ SO_4''.

Das Erste und Bemerkenswerteste ist hier die Beobachtung, daß das stromlose Ruhepotential am Chrom 0,6 bis 0,9 V negativer ist als das eines in dieselbe Lösung tauchenden Platinbleches, das auf der Ordinatenachse oben als Kreis mit verzeichnet ist. Der Zustand, der sich am Platin bei kathodischer Polarisation

Digitized by Google

unter der Wirkung des Stromes einstellt, wird am Chrom auch ohne Strom erreicht, indem sich hier die Reaktion

$$Cr + HCrO_4' + 7H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O \quad . \quad . \quad (3)$$

abspielt und das so entstandene $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ durch weitere Chromsäure von der Lösung her zu Chromichromat gebunden wird. Das Chrom ist deshalb, noch bevor wir es kathodisch polarisieren, mit dem Film bedeckt. Da das Platin, das wir als Anode kurz vor der Wasserstoffbildung ein kleiner Sprung auf (bei einer Polarisationsspannung von 4,5 V). Die Kurven II bilden wieder die Fortsetzung der Kurven I mit dem vergrößerten Ordinatenmaßstab 10^{-8} A.

Sehr zu beachten ist nun hier am Chrom, daß die SO_4''-Wirkung, die sich durch Schlierenbildung und Stromanstieg vor der Wasserstoffentwicklung kenntlich macht, selbst bei dem hohen Gehalt von 10% SO_4'' bei 0,0 V, wo sie am Platin einsetzt,

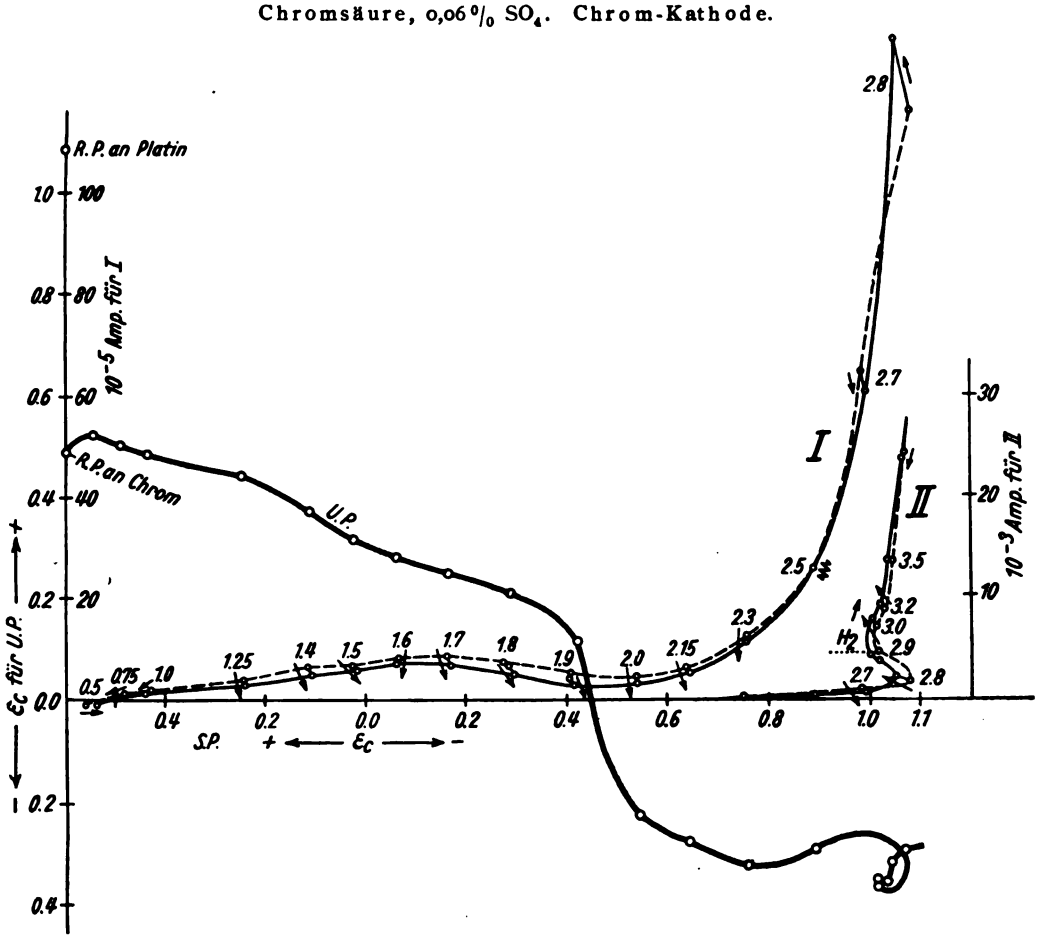


Fig. 6.

benutzen, positiver ist als das Chrom, das als Kathode dient, so wird bei Polarisationsspannungen, die kleiner sind als die Potentialdifferenz beider, der Strom in entgegengesetzter Richtung fließen, wie das in Fig. 6 bis 0,75 V, in Fig. 7 bis 1 V Polarisationsspannung zu sehen ist. Von da ab verläuft die Stromspannungskurve bei Fig. 6 mit wenig SO_4'' ohne wesentliche Unstetigkeit bis zur eintretenden Wasserstoffentwicklung, die gegenüber am Platin stark verspätet, bei etwa 1 V auftritt. Ob diese Verspätung ausschließlich der Überspannung des Wasserstoffs am Chrom oder nicht auch einem Übergangswiderstand zu verdanken ist, muß fraglich bleiben. Bei viel SO_4'' in Fig. 7 tritt noch keineswegs bemerkbar wird, sondern erst viel später. Der Grund ist offenbar der, daß die Filmbildung durch die chemische Mitwirkung des Kathodenmetalls, des Chroms, eine intensivere ist, so daß jeweils ein dichterer oder dickerer Überzug vorhanden ist. Es bedarf infolgedessen einer höheren Spannung, um das HSO_4' durch das Diaphragma zu ziehen und dadurch lädierend wirksam zu machen. Ist die dazu nötige Spannung gleich der zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen, so wird sich die Gegenwart von SO_4'' vor derselben überhaupt nicht bemerkbar machen, ist sie gar größer, so muß dadurch auch die Wasserstoffentwicklung verspätet erfolgen. Denn wenn

Digitized by Google

bei Erreichung des reversiblen Wasserstoffpotentials z. B. HSO_4' noch nicht in das Diaphragma eindringen kann, so kann unter Umständen bei genügender Dichte oder Dicke des Diaphragmas auch das H'-Ion noch nicht zur Kathode geführt sein und daher nicht entladen werden. Jedenfalls wird so verständlich, daß am Chrom die für die SO_4-Gegenwart typischen Erscheinungen erst bei höheren Spannungen beginnen als am Platin. Daß sie vorhanden sind, geht aus Fig. 7 daraus hervor, bringt ihr Potential zum Ausdruck. Wenn aber an der Chromkathode während des Stromdurchganges ein Loch entstanden ist, so wird nach Stromunterbrechung die hier an die nackte Elektrode andringende Chromsäure infolge der chemischen Reaktion mit dem Chrom nach Gleichung 3 mit anschließender Diaphragmenbildung dieses Loch sich sofort wieder schließen. Die Elektrode kann infolgedessen auf das Potential der Chromsäure nicht ansprechen. Immerhin wird bei

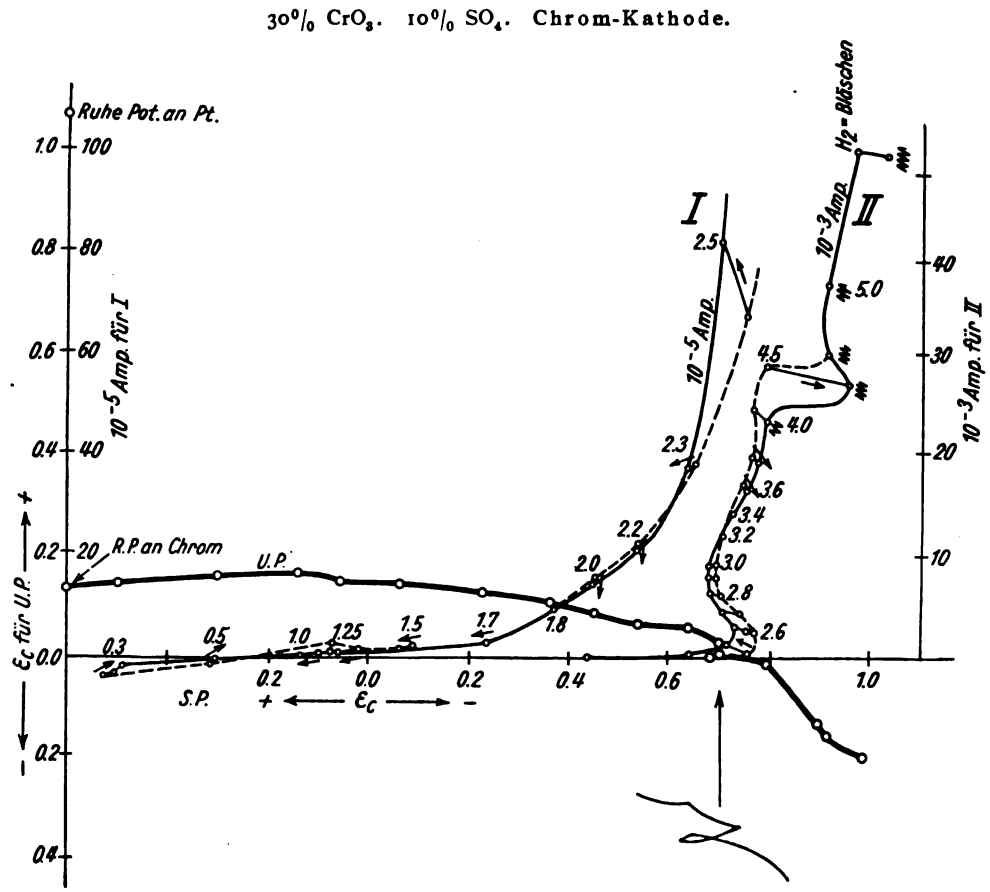


Fig. 7.

daß ein mit Schlierenbildung verbundener Stromanstieg vor der Wasserstoffentwicklung stattfindet,

Wenn nun hier die Wirkung der SO_4'' ebenfalls in einer Lädierung des Diaphragmas besteht, so erscheint es fürs erste verwunderlich, daß nach erfolgtem Stromanstieg, der doch die Lädierung anzeigt, z. B. in Fig. 7 bei + 0,6 V, das Potential nach Stromunterbrechen d. i. U.P., nicht plötzlich zu positiven Werten ansteigt, wie z. B. in Fig. 2 bei — 0,1 V. Die Erklärung gestaltet sich folgendermaßen:

Wenn an der Platinkathode durch die Wirkung des SO_4'' während des Stromdurchganges in dem Film ein „Loch" entstanden ist, so bleibt dieses bei Stromunterbrechung bestehen. Die Chromsäure gelangt hier auf die nackte Elektrode und

Gegenwart von viel SO_4'', wo die Lädierung eine größere war, dieser so erfolgende Abschluß weniger vollkommen sein, als bei Anwesenheit von wenig SO_4''. Daher kommt es, daß die U. P.-Kurve in Fig. 6 zu viel negativeren Werten absinkt als in Fig. 7.

Das Vorhandensein der SO_4''-Wirkung macht sich auch darin bemerkbar, daß sich die primäre und sekundäre Stromspannungskurve sowohl in Fig. 6 wie in Fig. 7 schneiden.

Auf einen weiteren Unterschied in den Erscheinungen an der Chromkathode und an der glatten Platinelektrode ist noch hinzuweisen, der sich auf den Einfluß der SO_4''-Konzentration auf dieselben bezieht. Der erste mit Schlierenbildung verknüpfte Stromanstieg scheint am Platin

Digitized by Google

bei ein und demselben Potential von $\sim \pm 0{,}0$ V zu erfolgen, ob nun die SO_4-Konzentration groß oder klein ist. An der Chromkathode erfolgt er dagegen bei der hohen SO_4''-Konzentration in Fig. 7 wesentlich früher, als bei der kleinen in Fig. 6. Wenn der Beginn der SO_4''-Wirkung darauf zurückgeführt wird, daß die Spannung erreicht ist, bei der HSO_4' durch den Film gezogen wird, so wird, wenn die Filmbildung vor der Erreichung dieser Spannung unabhängig von der HSO_4'-Konzentration erfolgt und daher bei Erreichung der Spannung auch eine von ihr unabhängige immer gleiche Dichte besitzt, dieser Beginn von der HSO_4'-Konzentration unabhängig sein. Dies scheint beim Platin der Fall zu sein, was daraus hervorgeht, daß der Gang der U. P.-Kurven in Fig. 2 bis 5 bis zum Beginn der Schlierenbildung trotz verschiedenem SO_4''-Gehalt kaum verschieden ist. Beim Chrom dagegen ist dieser Gang verschieden. Allerdings ist es schwierig anzugeben, wodurch die Ruhepotentiale oder die Unterbrechungspotentiale am Chrom bestimmt werden. Da die Reaktion gemäß Gleichung 3 keinen meßbaren Umfang annimmt, so scheinen zwei Möglichkeiten vorhanden zu sein. Entweder es wird bestimmt durch das Chrom hinter dem Diaphragma; es würde dann um so negativer sein, je kleiner hier die Cr''- oder Cr'''-Konzentration ist, die beim Eindringen von Chromsäure gemäß Gleichung 3 gebildet wird. Oder es hat sich auf dem Chrom ein dicht abschließendes metallisch leitendes Oxyd gebildet. Aber dieses müßte auch mit einem Film überzogen sein, sonst würde die Elektrode auf das Potential der Chromsäure ansprechen. In diesem Falle würde sich die Elektrode wie eine filmbedeckte Platinelektrode verhalten und um so negativer sein, je weniger Chromsäure durch den Film dringt. Beide Vorstellungen führen jedenfalls dazu, auch beim Chrom auf einen um so dichteren Film zu schließen, je negativer R.P. bzw. U.P. ist. Und da zeigt sich denn, daß in Fig. 6 noch vor dem Eintritt des Stromanstieges das U.P. wesentlich negativer wird als in Fig. 7, so daß man schließen müßte, daß bei kleiner SO_4''-Konzentration ein dichterer Film entsteht als bei großer, so daß man im ersteren Falle auch eine größere Spannung benötigt, um die lädierende Wirkung des SO_4'' in Erscheinung treten zu lassen.

So lange die SO_4''-Wirkung noch nicht eintritt, scheint es sich um eine Schicht von molekularer Dicke zu handeln, deren Porenzahl und -weite ihre absperrende Wirkung bestimmt. Nach Überschreitung des Lädierungspotentials kann dagegen ein Dickenwachstum auftreten, wenn die an den Löchern entstehende kolloide Lösung sich über die bedeckten Stellen ausbreitet, und noch ehe sie durch die Chromsäure der Lösung iondispers wird, elektroendosmotisch aufgepreßt wird.

Es wurde schon oben hervorgehoben, daß der merkwürdige Einfluß der SO_4''-Ionen auf die kathodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse nicht auf eine Fällung des kolloiden chromsauren Chromoxydes zurückzuführen ist. Ein weiterer Beweis dafür liegt in folgenden Beobachtungen. Eine kolloide Lösung dieser Chromverbindung wird zwar durch SO_4'' gefällt, nicht aber durch Cl', obwohl letzteres bei der Elektrolyse der Chromsäure eine analoge Wirkung zeitigt wie SO_4''. Anderseits fällen Phosphate das Kolloid, ohne daß sie an der Kathode dieselbe Wirkung wie SO_4'' besitzen. Letztgenannte Erscheinung ist dem Umstand zuzuschreiben, daß ein Zusatz von Phosphaten zur Chromsäure Phosphorsäure — wegen ihrer Schwäche — entstehen läßt, deren geringe Dissoziation eine wesentlich kleinere Anionenkonzentration zuläßt als ein Zusatz äquivalenter Mengen von Sulfaten.

Bei der Kompliziertheit der Vorgänge erscheint es nicht möglich, alle Einzelheiten der beobachteten Erscheinungen im Sinne der Theorie der Diaphragmenbildung restlos zu deuten. Wir glauben aber doch in weitgehendem Maße durch unsere Versuche erwiesen zu haben, daß in dem weiten Gebiete der kathodischen Polarisation von $\sim +1{,}05$ V bis $-0{,}275$ V, dem Wasserstoffpotential, bereits eine Diaphragmenbildung stattfindet und die Erscheinungen bestimmt, trotzdem sie auf keine Weise sichtbar gemacht werden kann. Es muß ohne weiteres zugegeben werden, daß es schwer fällt, solchen jedenfalls immens dünnen Filmen eine so ausschlaggebende Wirkung zuzuerkennen. Aber im Bereiche molekularer Dimensionen hört unsere Vorstellung auf. Wir glauben, daß der Bildung derartiger Filme allgemein bei heterogenen Reaktionen mit einer festen Phase viel zu wenig Bedeutung beigemessen wird. Jedenfalls lehren unsere Ergebnisse bei der Elektrolyse der Chromsäure, daß die Nichtnachweisbarkeit solcher Filme durch mikroskopische oder röntgenographische Untersuchungen keinen Beweis für ihr Nichtvorhandensein abgibt — es sei denn, daß die hier beschriebenen Erscheinungen eine andere Deutung fänden.

Früher wurde die Tatsache, daß am glatten Platin die elektrolytische Reduktion nicht reversibel vor sich geht, wenigstens für positive Kathodenpotentiale, darauf zurückgeführt, daß das Metall — ähnlich wie das Chrom — auch ohne Strom sich unter dem chemischen Einfluß der Chromsäure bereits mit einem Film von etwa chromsaurem Platinoxyd überzieht. Diese Auffassung wird durch unsere Versuche als nicht haltbar erwiesen. Allein schon der Umstand, daß das Ruhepotential am Platin einen so edlen Wert aufweist, spricht dagegen. Es kommt aber hinzu, daß am platinierten Platin die Reduktion der Chromsäure zu Cr(3), wie früher mitgeteilt wurde, ähnlich wie an Kohlekathoden, selbst in reinster Chromsäure, sich vollzieht, während sie, wie wir sehen, am glatten Platin praktisch ausbleibt. Allerdings verlangt auch unsere neue Auffassung eine Deutung

Digitized by Google

dieser Erscheinung, eine Beantwortung der Frage, warum an Kohle und platiniertem Platin die Filmbildung bei edlen Potentialen ausbleibt oder besser gesagt, weniger vollkommen ist. Zu dem Ende sind weitere Versuche vonnöten. Zur Zeit neigen wir folgender Ansicht zu.

Der Film besteht aus gerichteten, nebeneinander liegenden Molekülen, die sich aus einem basischen [o], nach der Kathode zu, und aus einem sauren [→] nach der Anode zu liegenden Bestandteile zusammensetzen. Die letzteren hindern die Chromsäure des Elektrolyten, zu ersteren zu gelangen und so lösend zu wirken. Wir können das durch Fig. 8 darstellen für eine ebene Oberfläche und durch Fig. 9 für eine gerundete.

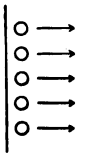


Fig 8.

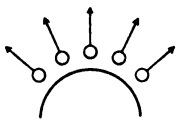


Fig. 9.

Selbst wenn in beiden Fällen die basischen Teile die Kathode gleich dicht besetzen, ist doch im Falle der Fig. 9 die Schutzwirkung für die basischen durch die sauren eine geringere als im Falle der Fig. 8. Der Vorgang, der sich beim Runden der Oberfläche am Diaphragma vollzieht, ist zu vergleichen mit dem Spreizen der Finger der Hand.

Bei Kohle und platiniertem Platin haben wir es aber mit Systemen zu tun, die sich aus vielen Teilchen mit gerundeter Oberfläche zusammensetzen.

Zusammenfassung.

1. Die reine Chromsäure ist in wäßriger Lösung trotz ihrer stark oxydierenden Wirkung elektrolytisch nicht reduzierbar, wird es aber bei Zusatz von SO_4''-Ionen. Durch Aufnahme von kathodischen Stromspannungskurven, durch Bestimmung der Unterbrechungspotentiale und durch eingehende Diskussion der dabei erhaltenen Resultate wird eine schon früher gegebene Theorie bestätigt, daß die Kathode sich mit einer unsichtbaren, nichtleitenden, feinporigen Schicht überzieht, die die Reduktion der Chromsäure unterbindet.

2. Diese Schicht wird durch die Gegenwart von SO_4'' lädiert. Es wird festgestellt, daß diese Lädierung erst nach Erreichung einer bestimmten Kathodenspannung eintritt und daraus der Schluß gezogen, daß das SO_4'', um lädieren zu können, elektrostatisch durch die Deckschicht gezogen werden muß.

3. Die Unterschiede im Verhalten von Platin- und Chromkathoden konnten im Sinne dieser Theorie gedeutet werden; auch ließ sich eine vorläufige Hypothese über das abweichende Benehmen von platinierten Platin- und von Kohlekathoden geben.

Dresden, Sächsische Technische Hochschule, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie, Februar 1929.

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE BILDUNG DES NATRIUMARSENATS.

Von *O. Essin.*

Einleitung.

Die Bedingungen der elektrolytischen Bildung des Natriumarsenats wurden von St. Lloyd und A. Kennedy[1]) untersucht. Sie verwendeten als Elektrolyten eine $8^0/_0$ige As_2O_3- und $10^0/_0$ige NaOH-Lösung. Die Elektrolyse wurde mit eisernen, bipolar arbeitenden Elektroden mit einer Stromdichte von 0,03 A/cm² und bei gewöhnlicher Temperatur (ohne äußere Heizung) durchgeführt. Die Badspannung erreichte ungefähr 3 V.

Unter den Bedingungen, unter denen St. Lloyd und A. Kennedy arbeiten, entsteht an der Kathode hauptsächlich Wasserstoff und nebenher eine kleine Menge metallischen Arsens, nicht mehr als $1^0/_0$ der insgesamt verwendeten As_2O_3-Menge. An der Anode verläuft folgender Oxydationsprozeß:

$$AsO_3''' + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow AsO_4'''$$

der Natriumarsenat im Elektrolyten bildet.

St. Lloyd und A. Kennedy haben gefunden, daß unter den obengenannten Bedingungen bis zu $85^0/_0$ As_2O_3 zu As_2O_5 mit $100^0/_0$ Stromausbeute oxydiert werden können. Auf Grund ihrer Arbeit halten sie für möglich, daß die elektrolytische Methode der Natriumarsenatbildung in der Industrie verwendet werden kann.

Das große Interesse, das der vorgeschlagenen Methode zukommt, und die Unkenntnis mancher Einzelheiten im Prozeß bewogen den Verfasser, einige Versuche in derselben Richtung vorzunehmen.

Analytischer Teil.

Zuvor war es notwendig, eine einfache und verhältnismäßig genaue analytische Methode zu wählen, um im Elektrolyten die As^{III}- und As^{V}-Mengen zu bestimmen. Die As^{III}-Bestimmung wurde auf gewöhnlichem jodometrischem Wege in neutralen mit $NaHCO_3$-Überschuß versetzten Lösungen durchgeführt. Die As^{V}-Bestimmung kann man zwar auch jodometrisch in stark sauren Lösungen durchführen, wie aus den Arbeiten von

[1]) Chem. Metall. Eng. 32, 624 (1925); Am. Patent N 1517516 vom 22. 12. 1924.

Digitized by Google

Goosch und Morris[1]) und von L. Rosenthaler[2]) folgt. Aber wie von B. Ormont[3]) gezeigt wurde, ist diese Methode nicht genau, weil das Jod sich nur sehr langsam am Ende der Reaktion abscheidet. Andere (statt der direkt jodometrischen) zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden sind zu kompliziert.

Die Jodabscheidung bei der direkten jodometrischen Methode kann man durch Zusatz einiger Stoffe beschleunigen. So hat z. B. K. W. Rosenmund[4]) gezeigt, daß der Zusatz von besonders vorbereitetem Cu_2J_2 die Jodabscheidung beeinflußt. Weiter fand M. Klingenfuß[5]), daß ein NH_4Cl-Zusatz sehr günstig ist.

Bei unseren As^V-Bestimmungen wurde die letztgenannte Methode verwendet, die wir zuvor kontrollierten. Die Prüfung wurde folgendermaßen durchgeführt:

Die alkalische As_2O_3-Lösung (mit 3,935 g As_2O_3 im Liter) wurde auf einem Wasserbade erwärmt und durch überschüssiges H_2O_2 oxydiert. Die Erwärmung wurde bis zur völligen Zersetzung des H_2O_2-Überschusses fortgesetzt und nach dem Abkühlen wurden zu verschiedenen Mengen dieser Lösung 25 cm³ H_2O + 20 cm³ konzentrierter HCl, 1 g KJ, 2 g NH_4Cl und einige Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung zugegeben. Um die Verflüchtigung von Jod zu vermeiden, wurde die erhaltene Lösung in einen geschlossenen Kolben gebracht. Nach halbstündigem Stehen im Dunkeln wurde das abgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert.

Bei solcher Prüfung haben wir recht günstige Ergebnisse erhalten. So war z. B. für 5 cm³ obengenannter Lösung die As_2O_5-Menge aus dem verwendeten As_2O_3 zu 0,0228 g berechnet, während bei der Titration 0,0227 g erhalten wurden.

Die mögliche Abweichung erreicht nach dieser Methode nicht mehr als 0,5%, was in Übereinstimmung mit den Versuchen von M. Klingenfuß steht.

Experimenteller Teil.

Bei allen Versuchen wurden As_2O_3 (99,5% Reinheit) und NaOH (E. Merck, pro analysi) verwendet.

Der Versuch 1 wurde nach den Angaben von St. Lloyd und A. Kennedy durchgeführt. In einem würfelförmigen (450 cm³ fassenden) Glasgefäß wurden drei eiserne Elektroden (zwei an den Seiten, als Kathoden und eine in der Mitte, als Anode) eingesetzt. Die Entfernung zwischen Kathode und Anode betrug etwa 3 cm. Die wirksame Oberfläche der Kathoden wie auch der Anode war 66,6 cm², so daß bei der angewendeten Stromstärke von 2 A die vorgeschriebene Stromdichte von 0,03 A/cm² herrschte.

Der elektrolytische Trog wurde mit 300 cm³ Lösung, die 80,55 g As_2O_3 und 100,6 g NaOH im Liter erhielt, gefüllt. In den Stromkreis wurde ein Kupfercoulometer eingeschaltet. In bestimmten Zeitintervallen wurde die As^{III}- und As^V-Konzentration im Elektrolyten bestimmt, wofür jeweils 2 cm³ benutzt wurden.

Die Ergebnisse des Versuches 1 sind in der Tabelle angegeben. Hier findet sich die As^{III}- und As^V-Konzentration in cm³ $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit k = 0,95) für 2 cm³ des Elektrolyten angegeben.

Tabelle zu Versuch 1.

t°	Volt	Amp. Std.	As^{III}-Konzentrat. C_1	As^V-Konzentrat. C_2	As^V-Stromausbeute = A%
18	—	—	33,85	0	—
21	3,3	1,915	28,70	4,95	98,5
21	3,4	1,755	23,90	8,45	74,0
22	3,4	1,855	18,60	11,55	64,5
23	3,4	1,960	13,40	14,00	47,8
23	3,4	1,960	9,60	15,30	25,2
23	3,4	1,975	6,90	16,00	13,5

Bei Versuch 1 wurde eine starke Reduktionswirkung der Kathode festgestellt. Zu Beginn der Elektrolyse, wie auch im weiteren Verlaufe findet eine ununterbrochene Bildung von metallischem Arsen statt. Der Elektrolyt bekommt dadurch eine tiefe Kaffeefärbung und erschwert so die As^{III}- und As^V-Bestimmung. Im ganzen hatten sich etwa 3 g metallisches Arsen gebildet, d. i. etwa 12% des insgesamt verwendeten As_2O_3.

Abgesehen davon, daß während des ganzen Versuches nur etwa 50% As^{III} zu As^V oxydiert wurden, erreicht die Stromausbeute keine 100% und durchschnittlich nicht mehr als 50%. Diese geringe Stromausbeute wird durch die starke Reduktionswirkung der Kathode (die in den Versuchen von St. Lloyd und A. Kennedy wahrscheinlich irgendwie beseitigt war), oder durch anodische Sauerstoffentwicklung hervorgerufen. Um nur den Verlauf des Anodenprozesses festzustellen, wurde der Versuch 2, unter Verwendung eines Diaphragmas durchgeführt.

Dieser Versuch wurde, wie auch alle weiteren im einem Glasgefäß (Höhe 12 cm, d = 8 cm) mit einem eingesetzten Diaphragma (H = 13 cm, d = 5 cm) durchgeführt. Eine eiserne Platte von 66,6 cm² Oberfläche wurde innerhalb des Diaphragma eingebracht und als Kathode verwendet. Als Anode diente ein 0,5 cm breites und 66,6 cm langes eisernes Band, das außen um das Diaphragma gelegt war. Die Entfernung zwischen Anode und Diaphragma betrug etwa 3 cm. Als Katholyt wurden in Versuch 2, wie auch in allen weiteren Versuchen, 200 cm³ $^n/_{10}$ NaOH-Lösung verwendet. Der Anolyt (300 cm³) in Versuch 2 war derselbe wie in Versuch 1.

Alle sonstigen Bedingungen der Elektrolyse waren dieselben wie im Versuche 1.

[1]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **25**, 227 (1900); Ztschr. analyt. Chem. **60**, 399 (1921).
[2]) Ztschr. analyt. Chem. **45**, 596 (1906); **61**, 222 (1922).
[3]) Ztschr. analyt. Chem. **67**, 417 (1926).
[4]) Apoth. Ztg. **41**, 695 (1926); C. B. II, 1992 (1926).
[5]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 195 (1924).

Digitized by Google

Tabelle zu Versuch 2.

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1	c_2	Oxydationsprozent η %	A %
—	—	—	33,8	—	0	—
20–22	4,1–3,9	1,855	29,5	4,5	0,132	90,5
21–23	3,9	1,875	25,0	8,6	0,256	84,1
23–24	3,9–4,0	1,920	20,4	12,45	0,380	82,0
24–24	4,0	2,000	16,75	14,8	0,486	66,0
24–25	4,1–4.5	1.985	14,0	18,1	0,564	48.5

Aus der Tabelle 2 sieht man, daß die As^{III}-Konzentrationsverminderung und die As^{V}-Konzentrationsvergrößerung (für gleiche Zeitdauer) nicht übereinstimmen. Es läßt sich zeigen, daß dieses auf die Entnahme von Proben zur Analyse zurückzuführen ist.

Wenn wir nämlich in jedem Versuchsstadium die As^{III}- und As^{V}-Konzentrationen im Elektrolyten mit ihren durch die Probenabnahme entstandenen Konzentrationsverminderungen addieren, müssen wir die As^{III}-Anfangskonzentration erhalten. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in folgender Hilfstabelle 1 angegeben.

Hilfstabelle 1 (Versuch 2).

As^{III}-Konzentr. $-c_1$	29,50	25,00	20,40	16,75	14,00
As^{V}-Konzentr. $-c_2$	4,50	8,60	12,45	15,80	18,10
Aufgebraucht für As^{III}-Bestimmg. Δc_1	—	0,40	0,73	1,00	1,22
Aufgebraucht für As^{V}-Bestimmg. Δc_2	—	0,06	0,17	0,34	0,55
Summa Σ	34,00	34,06	33,75	33,89	33,87
As^{III}-Anfangskonzentration $-c_1^0$	33,80	33,80	33,80	33,80	33,80
Abweichung Δ	+ 0,20	+ 0,26	− 0,05	+ 0,09	+ 0,07

Aus Hilfstabelle 1 sieht man, daß die Abweichungen nicht groß sind.

Die As^{V}-Stromausbeuten wurden folgendermaßen berechnet:

Zur As^{V}-Konzentrationsvergrößerung wird ihre bei der Probenabnahme entstandene Konzentrationsverminderung addiert. Von der As^{III}-Konzentrationsveränderung wird die As^{III}-Konzentrationsverminderung, die bei der analytischen Probe stattfindet, abgezogen. Die erhaltenen verbesserten As^{III}- und As^{V}-Konzentrationsveränderungen wurden verglichen (sie müssen gleich sein). Um die As^{V}-Stromausbeuten zu berechnen, haben wir die Mittelgröße genommen.

Hilfstabelle 2 (Versuch 2).

As^{V}-Konzentrationsvergrößerung $-a_1$	4,50	4,10	3,85	3,35	2,30
Aufgebraucht für As^{V}-Bestimmg. $-a_2$	—	0,06	0,12	0,17	0,21
Wirkliche As^{V}-Konzentrationsvergrößerung $-a$	4,50	4,16	3,97	3,52	2,51
As^{III}-Konzentrationsverminderung $-b_1$	4,30	4,50	4,60	3,65	2.75
Aufgebraucht für As^{III}-Bestimmg. $-b_2$	—	0,40	0,33	0.27	0,22
Wirkliche As^{III}-Konzentrationsverminderung $-b$	4,30	4,10	4,27	3,38	2,53
Abweichung $-\Delta$	+ 0,20	+ 0,06	− 0,30	+ 0,14	− 0,02
Mittelgröße $\frac{a+b}{2}$	4,40	4,13	4,12	3,45	2,52

Diese Berechnungen sind in vorhergehender Tabelle angegeben.

Die Größe η, die in der Tabelle des Versuches 2 gezeichnet war, zeigt den Oxydationsgrad $As^{III} \rightarrow As^{V}$. Sie wurde aus den As^{III}- und As^{V}-Konzentrationen, die in dem gegebenen Momente im Elektrolyten existieren, berechnet.

Bei dem mit Diaphragma angestellten Versuch 2 blieb eine Reduktion an der Kathode vollständig aus. Trotzdem ist die As^{V}-Stromausbeute, wie man sieht, viel kleiner als die von St. Lloyd und A. Kennedy gefundene.

Außerdem wurde beobachtet, daß sich während der Elektrolyse auf der Anode eine feste Kruste bildet, die die genaue Berechnung der As^{V}-Stromausbeute erschwert. Sie ist eine Folge der Natriumarsenatsübersättigung nahe der Anode. Um sie zu vermeiden, wurde der Versuch 3 mit einer geringeren As^{III}-Anfangskonzentration durchgeführt.

Das von St. Lloyd und A. Kennedy empfohlene Verhältnis zwischen As_2O_3 und NaOH (1 : 25) wurde aber beibehalten.

Die Bedingungen des Versuches 3 waren dieselben wie bei dem mit Diaphragma ausgeführten Versuche 2, mit Ausnahme des Anolyten, der 70 g As_2O_3 und 87.5 g NaOH im Liter enthielt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen angegeben:

Tabelle zu Versuch 3.

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1	c_2	η %	A %
—	—	—	29,7	—	0	—
19–21	4,3	1,900	24,9	4,8	0,162	96.5
21–22	4,3	1,865	20,4	8,9	0,304	85,3
21–22	4,3	1,950	16,4	12,55	0,433	73,4
22–23	4,4–4,5	2,02	13,3	15,10	0,531	52,9
22–23	4,6–5,0	1,80	11,9	16,20	0,576	26,7
22–23	4,8–5,2	1,865	11,35	16,30	0,590	7,7

Hilfstabelle 1 (Versuch 3).

c_1	24,90	20,40	16,40	13,30	11,90	11,35
c_2	4,80	8,90	12,55	15,10	16,20	16,30
Δc_1	—	0,33	0,60	0,82	1,00	1,16
Δc_2	—	0,06	0,18	0,35	0,55	0,77
Σ	29,70	29,69	29,73	29,57	29,65	29,58
c_1^0	29,70	29,70	29,70	29,70	29,70	29.70
Δ	+ 0,00	− 0,01	+ 0,03	− 0,13	− 0,05	− 0,12

Hilfstabelle 2 (Versuch 3).

a_1	4,80	4,10	3,65	2,55	1,10	0,10
a_2	—	0,06	0,12	0,17	0,20	0,22
a	4,80	4,16	3,77	2,72	1,30	0,32
b_1	4,80	4,50	4,00	3,10	1,40	0,55
b_2	—	0,33	0,27	0,22	0,18	0,16
b	4,80	4,17	3,73	2,88	1,22	0,39
Δ	0,00	− 0,01	+ 0,04	− 0,16	+ 0,08	− 0,07
$\frac{a+b}{2}$	4,80	4,165	3,75	2,80	1,26	0,35

Digitized by Google

Die Bildung einer Anodenkruste wurde in Versuch 3 nicht beobachtet, woraus hervorgeht, daß es günstiger ist, mit kleinerer As^{III}-Anfangskonzentration zu arbeiten.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, fällt die Stromausbeute mit As^{V}-Konzentrationsvergrößerung und nähert sich der Null. So ist sie, wenn 59% As^{III} oxydiert sind ($\eta = 0{,}59$), nur noch 7%. Daher kann man bei der gegebenen Stromdichte (0,03 A/cm²) nicht mehr als 60% As^{III} zu As^{V} oxydieren, und es ist unmöglich, 85% As^{III} zu As^{V} mit 100% Stromausbeute zu oxydieren.

In den folgenden Versuchen (4, 5, 6 und 7) wurde der Einfluß der anodischen Stromdichte auf die As^{V}-Stromausbeute untersucht. Sie wurden unter denselben Bedingungen wie Versuch 3 durchgeführt und unterschieden sich nur durch die Größe der Anodenoberfläche. Um die As^{III}- und As^{V}-Konzentrationen zu bestimmen, wurden 10 cm³ des Elektrolyten auf 100 cm³ verdünnt und für jede Bestimmung 25 cm³ davon benutzt.

In den folgenden Tabellen sind die As^{III}- und As^{V}-Konzentrationen in cm³ $^{n}/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung (mit $k = 0{,}95$) pro 2,5 cm³ des Elektrolyten angegeben.

Tabelle zu Versuch 4.

Anolyt: 68,5 g As_2O_3 und 85,5 g NaOH im Liter.
Anode: eisernes Band, 0,5 cm Breite und 66,6 cm Länge; $D_A = 0{,}03$ A/cm².

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1	c_2	cm³ $^{n}/_{10}$ HCl	η	A %
—	—	—	36,40	—	32,5	0	—
23–25	4,3	1,990	29,90	6,70	30,0	0,183	101
24–25	4,4–4,3	1,995	22,95	12,40	23,5	0,350	92,5
24–25	4,3–4,4	2,00	17,00	16,90	20,5	0,500	76,8
25	4,6–4,8	1,950	13,05	19,40	16,3	0,600	50,3
24–25	4,9–5,1	1,940	11,70	20,10	14,5	0,630	17,8
24–25	4,9–5,2	1,975	11,30	19,50	13,0	0,633	0,6

Hilfstabelle 1 (Versuch 4).

c_1	29,90	22,95	17,00	13,05	11,70	11,30
c_2	6,70	12,40	16,90	19,40	20,10	19,50
Δc_1	—	1,00	1,77	2,33	2,76	3,15
Δc_2	—	0,22	0,63	1,20	1,84	2,51
Σ	36,60	36,57	36,30	35,98	36,40	36,46
c_1^0	36,40	36,40	36,40	36,40	36,40	36,40
Δ	+ 0,20	+ 0,17	− 0,10	− 0,42	± 0,0	+ 0,06

Hilfstabelle 2 (Versuch 4).

a_1	6,70	5,70	4,50	2,50	+ 0,70	− 0,60
a_2	—	0,22	0,414	0,564	0,64	+ 0,67
a	6,70	5,92	4,914	3,064	1,34	+ 0,07
b_1	6,50	6,95	5,95	3,95	1,35	0,40
b_2	—	1,00	0,765	0,567	0,43	− 0,39
b	6,50	5,95	5,185	3,383	0,92	+ 0,01
Δ	+ 0,20	− 0,03	− 0,27	− 0,32	+ 0,42	+ 0,06
$\frac{a+b}{2}$	6,60	5,93	5,04	3,22	1,13	0,04

Tabelle zu Versuch 5.

Anolyt: 68,3 g As_2O_3 und 85,4 g NaOH in Liter.
Anode: eisernes Band 0,5 cm Breite und 133 cm Länge; $D_A = 0{,}015$ A/cm².

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1	c_2	cm³ $^{n}/_{10}$ HCl	η	A %
—	—	—	36,30	—	35,0	0	—
22–23	4,2	1,890	29,60	6,40	31,5	0,178	105
22–24	4,3–4,2	1,910	22,75	12,30	25,5	0,350	96
23–24	4,2	1,980	16,15	17,70	19,5	0,523	89,7
24	4,3–4,4	1,975	11,45	21,40	15,5	0,652	65,2
23–24	4,5–4,7	1,930	9,35	22,60	12,5	0,707	28,8
24	4,7–5,0	1,925	8,85	22,10	11,0	0,715	3,5

Hilfstabelle 1 (Versuch 5).

c_1	29,60	22,75	16,15	11,45	9,35	8,85
c_2	6,40	12,30	17,70	21,40	22,60	22,10
Δc_1	—	0,98	1,75	2,28	2,66	2,97
Δc_2	—	0,21	0,62	1,21	1,92	2,67
Σ	36,00	36,24	36,22	36,34	36,53	36,59
c_1^0	36,30	36,30	36,30	36,30	36,30	36,30
Δ	− 0,30	− 0,06	− 0,08	+ 0,04	+ 0,23	+ 0,29

Hilfstabelle 2 (Versuch 5).

a_1	6,40	5,90	5,40	3,70	1,20	− 0,50
a_2	—	0,21	0,41	0,59	0,71	+ 0,75
a	6,40	6,11	5,81	4,29	1,91	+ 0,25
b_1	6,70	6,85	6,60	4,70	2,10	+ 0,50
b_2	—	0,98	0,77	0,53	0,38	− 0,31
b	6,70	5,87	5,83	4,17	1,72	0,19
Δ	− 0,30	+ 0,24	− 0,02	+ 0,12	+ 0,21	+ 0,06
$\frac{a+b}{2}$	6,50	6,00	5,82	4,23	1,82	0,22

Tabelle zu Versuch 6.

Anolyt: 68,0 g As_2O_3 und 85 g NaOH im Liter.
Anode: eiserne Platte (25 × 3,4 cm) mit 192 gleichmäßig versetzten Löchern (d = 0,2 cm; $D_A = 0{,}005$ A/cm².

t° C	Volt	Amp.-Std	c_1	c_2	cm³ HCl	η	A %
—	—	—	35,9	—	35,0	0	—
20–23	4,0	1,905	29,10	6,60	31,0	0,185	107
22–24	4,1–3,9	2,010	22,00	12,80	25,0	0,368	95,6
23–24	3,9	1,930	15,25	18,30	19,0	0,546	94,5
23–24	4,0–4,1	1,930	10,20	22,25	14,0	0,685	72,0
23–24	4,2–4,5	1,950	7,85	23,45	11,0	0,746	31,0
22–23	4,6–4,7	1,925	7,05	23,20	9,5	0,767	8,5

Hilfstabelle 1 (Versuch 6).

c_1	29,10	22,00	15,25	10,20	7,85	7,05
c_2	6,60	12,80	18,30	22,25	23,45	23,20
Δc_1	—	0,97	1,70	2,21	2,55	2,81
Δc_2	—	0,22	0,64	1,25	1,99	2,77
Σ	35,70	35,99	35,89	35,91	35,84	35,83
c_1^0	35,90	35,90	35,90	35,90	35,90	35,90
Δ	− 0,20	+ 0,09	− 0,01	+ 0,01	− 0,06	− 0,07

Digitized by Google

Hilfstabelle 2 (Versuch 6).

a_1	6,60	6,20	5,50	3,95	1.20	− 0,25
a_2	—	0,22	0,42	0,61	0,74	+ 0,78
a	6,60	6,42	5,92	4,56	1,94	0,53
b_1	6,80	7,10	6,75	5,05	2,35	+ 0,80
b_2	—	0,97	0,73	0,51	0,34	0,26
b	6,80	6,13	6,02	4,54	2,01	0,54
Δ	− 0,20	+ 0,29	− 0,10	+ 0,02	− 0,07	− 0,01
$\frac{a+b}{2}$	6,70	6,27	5,97	4,55	1,97	0,53

Tabelle zu Versuch 7.

Anolyt: 68,0 g As_2O_3 und 85 g NaOH im Liter. Anode: eisernes Netz mit Drahtdurchmesser 0,03 cm und Arbeitsoberfläche etwa 630 cm^2; $D_A = 0{,}003$ A/cm^2.

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1	c_2	cm^3 HCl	η	A %
—	—	—	36,15	—	33,0	0	—
21–23	4,3	1,915	29,60	6,20	31,0	0,174	102
22–25	4,3–4,1	1,915	22,60	12,20	25,0	0,350	97
24–25	4,2	1,955	15.45	18,10	18,0	0,540	99
24–26	4,3–4,2	1,975	9,65	23,00	13,4	0,705	83,5
25	4,4	1,985	6,20	25,50	9,5	0,805	49,2
24–25	4.5–4,4	1,89	4,30	26,70	7,0	0,861	30,2

Hilfstabelle 1 (Versuch 7).

c_1	29.50	22,60	15,45	9,65	6,20	4,30
c_2	6,20	12,20	18,10	23,00	25,50	26,70
Δc_1	—	0,98	1,73	2,24	2,56	2,77
Δc_2	—	0,21	0,62	1,22	1,99	2,84
Σ	35,70	35,99	35,90	36,11	36,25	36,61
c_1^0	36,15	36,15	36,15	36,15	36,15	36,15
Δ	− 0,45	− 0,16	− 0,25	− 0,04	+ 0,10	+ 0,46

Hilfstabelle 2 (Versuch 7).

a_1	6,20	6,00	5,90	4,90	2,50	1,20
a_2	—	0.21	0,41	0,60	0,77	0,85
a	6,20	6,21	6,31	5,50	3,27	2,05
b_1	6,65	6,90	7,15	5,80	3,45	1,90
b_2	—	0,98	0,75	0,51	0,32	0,21
b	6,65	5,92	6,40	5,29	3,13	1,69
Δ	− 0,45	+ 0,29	− 0,09	+ 0,21	+ 0,14	+ 0,36
$\frac{a+b}{2}$	6,42	6,07	6,35	5,40	3,20	1,87

Die Versuchsergebnisse (4, 5, 6 und 7) zeigen, daß die As^V-Stromausbeute mit der As^V-Konzentrationsvergrößerung schnell auf Null absinkt. Ist die Umwandlung von As^{III} zu As^V bis zu einem bestimmten Grade vollzogen, hat also η einen Maximalwert $= \eta_0$ bei gegebener Stromdichte erreicht, dann gibt es keine Oxydation mehr. Im weiteren Verlaufe der Elektrolyse bildet sich dann an der Anode nur Sauerstoff. Dieses η_0 vergrößert sich mit Verkleinerung der Stromdichte und außerdem vergrößert sich die As^V-Stromausbeute für jeden gegebenen Oxydationsgrad (η). Aber trotzdem die Anodenstromdichte im Vergleich zu der von St. Lloyd und A. Kennedy empfohlenen 10 mal verkleinert wurde (s. Versuch 7), sind doch As^V-Stromausbeute und Materialumsatz viel kleiner als bei ihnen.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann man folgende empirische Gleichung aufstellen:

$$\eta = \eta_0 + k \lg (1 - A) \quad \ldots \quad (1)$$

In dieser Gleichung sind: η_0 der maximale mögliche Oxydationsgrad, A die As^V-Stromausbeute, (A in den Tabellen dividiert durch 100), bei gegebenem Oxydationsgrad (η) und k eine Konstante. Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der Gleichung (1) mit den Versuchsergebnissen (4, 5, 6 und 7). Die Prüfung wurde zweifach durchgeführt. Bei As^V-Stromausbeuten, die viel kleiner als 100 % sind, wurde die Größe η_0 berechnet; bei As^V-Stromausbeuten mit großen Werten wurden sie nach der Gleichung (1) berechnet und mit den durch die Versuche erhaltenen Stromausbeuten verglichen.

Es wurde festgestellt, daß die Gleichung für jeden Versuch folgenden Ausdruck hat:

für Versuch 4: $\eta = 0{,}642 + 0{,}2 \lg (1 - A)$
für Versuch 5: $\eta = 0{,}729 + 0{,}2 \lg (1 - A)$
für Versuch 6: $\eta = 0{,}786 + 0{,}2 \lg (1 - A)$
für Versuch 7: $\eta = 0{,}870 + 0{,}2 \lg (1 - A)$.

Es ist wichtig zu bemerken, daß die Größe k für alle Versuche gleich 0,2 ist. Die Ergebnisse der Versuche 4, 5, 6 und 7, die Kurven, die aus der Gleichung (1) folgen und die Kurve, die St. Lloyd und A. Kennedy gefunden haben, sind in Figur 1 gezeichnet.

Aus der Figur 1 und der obenstehenden Tabelle folgt, daß die Übereinstimmung der Gleichung (1) mit den Versuchsergebnissen zufriedenstellend ist.

Beurteilung der Versuchsergebnisse.

Die obengenannten Versuche zeigen, daß die von St. Lloyd und A. Kennedy empfohlenen Bedingungen weder für 85 % Umwandlung von As^{III} in As^V mit 100 % Stromausbeute, noch auch für

Versuch 4			Versuch 5			Versuch 6			Versuch 7		
A % gefunden	A % berechnet	η_0 berechnet	A % gefunden	A % berechnet	η % berechnet	A % gefunden	A % berechnet	η % berechnet	A % gefunden	A % bnrechnet	η % berechnet
101	99,5	0,642	105	99,8	0,729	107	99.9	0,786	102	99.9	0,870
92.5	96,5	0,642	96	98,7	0,729	95,6	99,2	0,786	97	99.8	0,870
76,8	76,8	0,629	89,7	89,7	0,720	94,5	94,5	0,798	99	97,8	0,870
50,3	50,3	0,660	65,2	65,2	0,744	72	72	0,795	83,5	83,5	0,860
17,8	17,8	0,647	28,8	28,8	0,736	31	31	0,778	49,2	49,2	0,860
0,6	0.6	0,633	3,5	3.5	0,718	8,5	8,5	0,775	30,2	30,2	0,890
	Mittelgroße	0,642		Mittelgröße	0,729		Mittelgröße	0,786		Mittelgröße	0,870

Digitized by Google

100% Umwandlung mit beliebiger Stromausbeute hinreichen.

Unter ihren Bedingungen findet eine erhebliche kathodische Reduktion des Elektrolyten statt. Diese stimmt mit der Arbeit von L. Ramberg[1]), der die Reduktion von As^{III}- und As^{V}-Lösungen an verschiedenen Kathoden untersucht hat, überein. L. Ramberg zeigte, daß die Reduktionsgeschwindigkeit sich je nach der Natur der Kathode in folgender Reihenfolge

Hg, Zn, Cu, Ag, Pb, Fe, Sn, Cd, Ni und Pt

verkleinert, die in gewisser Beziehung zu der Wasserstoffüberspannung dieser Metalle steht.

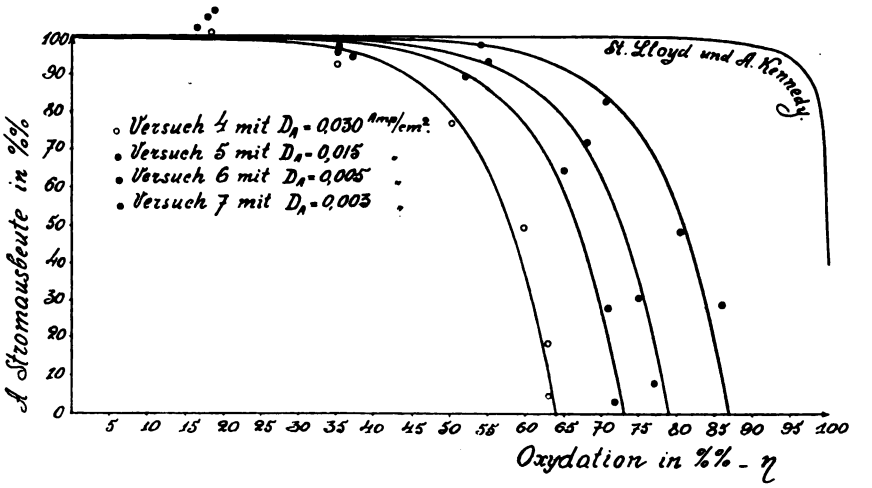


Fig. 1.

Die eisernen Kathoden, die von St. Lloyd und A. Kennedy benutzt waren, haben, wie aus obiger Reihe folgt, nicht die kleinste Reduktionsgeschwindigkeit. Man kann erwarten, daß die Verwendung von Ni- oder Pt-Kathoden die kathodische Reduktion des Elektrolyten weitgehender vermindern wird. Möglich erscheint, daß bei den Versuchen von St. Lloyd und A. Kennedy die Reduktionswirkung der Kathode irgendwie beseitigt war. Da sie bipolar arbeitende Elektrode verwendeten, kann man nicht annehmen, daß sie ein Diaphragma benutzten. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sie im Elektrolyten irgendwelchen die Reduktion verhindernden Stoff hatten.

In einem Versuche mit eisernen Elektroden (ohne Diaphragma) haben wir zum Elektrolyten eine kleine Menge von $Na_2Cr_2O_7$ gesetzt. Diese verkleinert, wie aus den Arbeiten von Erich Müller[2]) folgt, die Reduktionswirkung an der Kathode bei verschiedenen elektrolytischen Prozessen. Aber in unseren Falle haben wir keine Reduktionsverkleinarung bemerkt.

Die Untersuchung des Anodenprozesses bei Anwendung eines Diaphragmas hat gezeigt, daß bei Einhaltung aller anderen von St. Lloyd und A. Kennedy empfohlenen Bedingungen, die As^{V}-Stromausbeute und der Oxydationsgrad viel kleiner sind.

Denkbar ist, daß die Anwendung eines Diaphragmas die As^{V}-Stromausbeute ungünstig beeinflußt. Die $Na^{\cdot}$-Überführung vom Anolyten zum Katholyten, die hierbei stattfindet, beschleunigt die NaOH-Verminderung (oder $H^{\cdot}$-Vergrößerung) im Anolyten. Das Potential $As^{III} \rightleftarrows As^{V}$ vergrößert sich, wie aus den Arbeiten von L. Loismaranta[1]), R. Luther[2]), F. Foerster und H. Preßprich[3]) folgt, stark mit der $H^{\cdot}$-Konzentrationsverminderung. Dadurch ist es möglich, daß bei der Anwendung des Diaphragmas das Oxydationspotential $As^{III} \rightleftarrows As^{V}$ schneller, als ohne Diaphragma, den Wert erreicht, bei dem sich an der Anode nur Sauerstoff entwickelt.

Indessen muß bemerkt werden, daß am Ende des Versuches 1 eine sehr lebhafte Sauerstoffentwicklung an der Anode zu beobachten war, abgesehen davon, daß der Oxydationsgrad nicht größer als etwa 60% war. Deshalb müssen wir annehmen, daß bei den Versuchen von St. Lloyd und A. Kennedy auch irgendwelche für die anodische Oxydation günstige Stoffe gegenwärtig gewesen sind.

Die gefundene empirische Gleichung (1) für die Oxydation von As^{III} zu As^{V} ist analog der theoretischen Gleichung (die wir früher festgestellt haben) für den Persulfatbildungsprozeß[4]). Die letztere lautet folgendermaßen:

$$A = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \quad \text{oder} \quad B = \frac{c_2}{c_1 + c_2},$$

wo A die Persulfat-, B die Sauerstoffstromausbeute, c_1 die Sulfat- und c_2 die Persulfatkonzentration sind.

Nehmen wir für beide Prozesse an, daß

$$\eta = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$$

so erhalten wir folgende Differentialgleichungen:

für die Persulfatbildung: $dB = d\eta$
für die $As^{III} \rightarrow As^{V}$-Oxydation: $dB = k \cdot B \cdot d\eta$.

[1]) Lunds Universitets Arsskrift, N. F: Abt. 2, **14**, 21; C. B. **I**, 905 (1919).
[2]) Ztschr. Elektrochem. **5**, 469 (1899); **7**, 398 (1900); **8**, 909 (1902).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **13**, 33 (1907).
[2]) Ztschr. Elektrochem. **13**, 289 (1907).
[3]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 176 (1927).
[4]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 267 (1926).

Digitized by Google

In der ersten Gleichung ist dB gleich, in der zweiten nur proportional $d\eta$. Der Proportionalitätsfaktor (kB) ist von der Sauerstoffstromausbeute abhängig.

Zusammenfassung.

Bei der Elektrolyse der Lösungen, die 80,5 g As_2O_3 und 100,6 g NaOH im Liter erhalten, ohne Diaphragma, mit eisernen Elektroden, einer Stromdichte $D_K = D_A = 0{,}03$ A/cm² findet eine erhebliche kathodische Reduktion des Elektrolyten zu metallischem Arsen statt, so z. B. bei 50%iger Oxydation etwa 12% der insgesamt verwendeten As_2O_3-Menge.

Bei der Elektrolyse derselben Lösungen mit Diaphragma bildet sich an der Anode eine feste Kruste, die ausbleibt, wenn die As_2O_3-Anfangskonzentration vermindert wird (z. B. 70 g As_2O_3 und 87,5 g NaOH im Liter).

3. Bei der Elektrolyse von Lösungen mit 70 g As_2O_3 und 87,5 g NaOH im Liter mit Diaphragma, verschiedenen anodischen Stromdichten (von 0,03 bis 0,003 A/cm²) und gleichen Stromkonzentrationen, erreicht die As^V-Stromausbeute stets 0%, und zwar schneller, als die Umwandlung von As^{III} zu As^V 100% geschieht. Jeder gegebenen Stromdichte entspricht ein gewisser maximaler Oxydationsgrad, nach dessen Erreichung sich an der Anode nur Sauerstoff entwickelt.

4. Bei Verkleinerung der Anodenstromdichte steigt der Oxydationsgrad zugleich mit der As^V-Stromausbeute.

5. Die Abhängigkeit der As^V-Stromausbeute (A) vom Oxydationsgrad (η) kann durch folgende empirische Gleichung ausgedrückt werden:

$$\eta = \eta_0 + 0{,}2 \lg (1 - A).$$

Swerdlowsk, Elektrochemisches Laboratorium im Uraler Polytechnischen Institut.

(Eingegangen 4. Februar 1929.)

STUDIEN ZUM ELEKTROMOTORISCHEN VERHALTEN DES ALUMINIUMS UND SEINER AMALGAME.

Von *Robert Müller.*

1. Allgemeines.

Legierungen von Quecksilber mit Aluminium zeigen in fast allen Mischungsverhältnissen nach R. Kremann und R. Müller[1]) praktisch dasselbe Potential, nur das des reinen Alumiums liegt bei edleren Werten, und zawr, wie aus allen Messungen von R. Müller und F. Hölzl[2]) hervorgeht, bei vorher blank geputztem Aluminium in 0,1 n-$AlCl_3$-Lösung bei etwa 0,75 V gegen die Kalomelnormalelektrode, während amalgamiertes Aluminium oder ein Amalgam unter denselben Bedingungen eine Spannung von 1,66 V zeigt.

Während dieses Verhalten im allgemeinen durch die Annahme des Vorhandenseins einer deckenden Hydroxydschicht, die den Austritt der Ionen aus dem Aluminium verhindert, erklärt wird, bemühte sich A. Smits[3]), diese Erscheinungen im Sinne seiner Theorie der Allotropie zu deuten.

Die Beobachtung von L. Kahlenberg und J. A. Montgomery[4]), daß Aluminium in 3,3 n-Natronlauge, und von R. Müller und Hölzl (l. c.), daß dieses Metall in rund 10 n-Salzsäure dasselbe Potential wie die Amalgame unter denselben Bedingungen besitzen, spricht für die Oxydhauthypothese, da in diesen Fällen offenbar durch den chemischen Angriff der Natronlauge bzw. der Salzsäure die Oxydhaut entfernt wird.

In letzter Zeit kam A. Smits und H. Gerding[5]) bei der Messung verschiedenprozentiger Aluminiumamalgame in Lösungen von Aluminiumäthylacetonat in Äthylaceton zu dem auffallenden Ergebnis, daß an Aluminium hochprozentige Amalgame ein mit dem Aluminiumgehalt zunehmendes Potential zeigen, das erst bei ganz hochprozentigen Legierungen, und bei reinem Aluminium, auf einen ähnlich tiefen, unter dem Amalgampotential liegenden Wert absinkt. Aus diesen ansteigenden Werten extrapoliert A. Smits ein höheres „theoretisches Aluminiumpotential" ($\varepsilon_h > 1{,}43$ V), welches das „wahre", praktisch nicht meßbare Potential des Aluminiums im „innern Gleichgewicht" darstellen soll. Es müßte also zu den verschiedentlich gemessenen[1]) Aluminiumamalgampotentialen mindestens noch 0,13 V dazugezählt werden, welches Ergebnis Smits im Sinne seiner Theorie deutet.

Den eindeutigen Beweis für die praktische Gleichheit des Aluminium- und der Amalgampotentiale erbrachte jedoch kürzlich A. Dadieu[2]), der die Potentiale des reinen Aluminiums und des Almalgams einerseits in der Schmelze Aluminiumbromid + Kaliumbromid und in der Lösung Aluminiumbromid-Äthylbromid gemessen hat, und andererseits, um die Reversibilität dieser Potentiale festzustellen, auch die Zersetzungsspannung dieser Lösungen samt den dazugehörigen Einzelpotentialen der Elektroden gegen entsprechend gewählte Silber-

[1]) Ztschr. f. Metallkunde **12**, 289 (1920).
[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **121**, 103 (1922).
[3]) Ztschr. Elektrochem **30**, 423 (1924); **31**, 304 (1925).
[4]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **38**, 277 (1919).
[5]) Ztschr. Elektrochem. **31**, 304 (1925).

[1]) W. Kistiakowsky, Ztschr. physikal. Chem. **70**, 206 (1910); J. Heyrovsky, Journ. Chem. Soc. London **117**, 27 (1920); L. Kahlenberg und J. Montgomery, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **36**, 277 (1919) und A. Smits, Ztschr. Elektrochem. **30**, 423 (1924), **31**, 304 (1925) und R. Müller und Hölzl (l. c.) sowie R. Müller, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **156**. 65 (1926).
[2]) Monatsh. f. Chem. **47**, 497 (1926).

Digitized by Google

bezugselektroden bestimmt hat. Er findet, daß die Potentiale von Aluminium und Alumiumamalgam innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Wert haben, womit die Annahme eines noch höheren „wahren" Aluminiumpotentials hinfällig wird.

Um diesen wichtigen Befund weiter zu stützen, erschien es von Interesse, ähnliche Versuche, wie Smits und Gerding anstellten, auch in andern Lösungsmitteln durchzuführen.

2. Messung des Aluminiumpotentials und der Amalgampotentiale in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in einer Schmelze von $AlBr_3$-KBr.

Versuche mit F. O. Bayer.

Wenn die oben geschilderten Ergebnisse Smits, die zur Extrapolation zu einem „wahren" Aluminiumpotential führten, ihren Grund nicht in sekundären, durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Störungen haben, so müßten bei der Durchmessung der verschiedenprozentigen Amalgame auch in einer Schmelze von $AlBr_3$KBr (2,5 Mol : 1 Mol) entsprechende Ergebnisse zu erwarten sein.

a) Herstellung der Amalgame.

Es wurden die verschiedenen Mischungen von 0,001 bis 99,9 Atomprozent Quecksilber hergestellt, wobei besonderes Gewicht auf die quecksilberarmen Aluminiumamalgame gelegt wurde. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung verursachten die Amalgame im Bereiche von 0,001 bis ca. 3 Atomprozent Quecksilber, weil sich die Metalle auch über 700° nicht vollständig vereinigten und die Bombenrohre meistens platzen oder schmolzen. Reinstes Al als Draht (nicht als Grieß oder in Stücken wegen Oxydierung) und reinstes Quecksilber wurde in entsprechender Menge abgewogen und dann in ein etwa 30 cm langes Hartglasrohr, das unten zugeschmolzen war und einen Durchmesser von ca. 10 mm hatte, gebracht. Dann wurde möglichst gut evakuiert und das Rohr ca. 6 bis 8 cm vom Rohrende derart zugeschmolzen, daß das Rohr mit den Metallen mit dem ganzen Rohrstück verbunden blieb. Die zugeschmolzene Verbindungsstelle machten wir möglichst starkwandig, indem wir beim Zuschmelzen das Rohr in seiner ganzen Breite zusammenfallen ließen und nicht auszogen.

Nun brachten wir das Reagenzrohr in ein passendes Eisenrohr von ca. 25 cm Länge und erhitzten letzteres mit einem Reihenbrenner bis zur Rotglut. Das offene Ende des Hartglasrohres wurde so weit aus dem Eisenrohr herausstehen gelassen, daß man es bequem mit der Hand anfassen konnte. Nach 20 bis 30 Minuten war das Al geschmolzen, die Bombe wurde auf kurze Zeit aus dem Rohr genommen, in senkrechter Richtung kräftig geschüttelt und gleich wieder ins Eisenrohr zurückgegeben. Diese Prozedur wurde 5- bis 6mal in einem gesamten Zeitabschnitt von 1 bis 2 Stunden wiederholt. Dann wurde langsam abkühlen gelassen.

Die fertigen festen Amalgame wurden unter Benzol gebracht, mit einem Drillbohrer angebohrt und ein Kupferdraht fest hineingetrieben, der bei der Messung als Ableitung diente.

Für die quecksilberreichen Amalgame mußten wesentlich größere und stärkere Glasröhren verwendet werden, weil der Quecksilberdampfdruck die engen Röhren sprengte.

b) Darstellung des Aluminiumbromids und Herstellung des Elektrolyten.

Da die in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von Aluminiumbromid umständlich sind und oft zu Mißerfolgen führen, hat Herr Bayer eine Methode ausgearbeitet, die eine sichere und bequeme Darstellung in größeren Mengen gewährleistet.

Darstellung von $AlBr_3$.

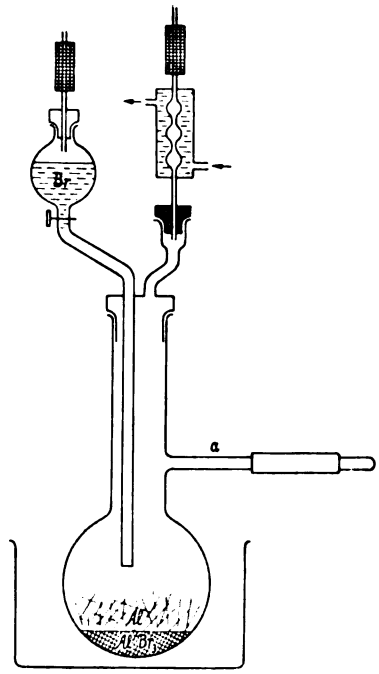


Fig. 1.

In einem langhalsigen Fraktionierkolben mit wagrechtem Ansatzrohr wurde am Halse ein hohler, unten offener Glasstöpsel, in dem zwei Röhren eingeschmolzen waren, eingeschliffen. Das längere Rohr trug einen Tropftrichter, das kurze Rohr einen erweiterten Ansatz, in den ein Kühler gesteckt wurde (Fig. 1). Zur Dichtung wurde Asbestschnur mit Akkumulatoren-Verschlußmasse verwendet. Der Tropftrichter sowie der Kühler wurden dann an den freien Enden mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Im Tropftrichter befand sich Brom, im Kolben am Boden Reste von Alumiumbromid und darauf Aluminiumdraht. Der Ansatz *a* wurde

Digitized by Google

mit Schlauch und Glasstaub verschlossen und zu Beginn der Reaktion etwas nach oben geneigt, um das Abdestillieren von $AlBr_3$ zu verhindern.

Nun wurde das am Boden befindliche $AlBr_3$ zum Schmelzen gebracht und ganz langsam Brom zufließen gelassen. Das flüssige $AlBr_3$ am Boden verhindert die Berührung der sehr heftig unter Feuererscheinung reagierenden Elemente mit der Glaswand, die sonst durch die lokale Erhitzung gesprengt würde. Wenn der größte Teil des Aluminiums verbraucht war, wurde der Bromzufluß abgesperrt, bei Gegenwart von etwas überschüssigem Aluminium bei unveränderter Apparatur so lange gekocht, bis keine Bromdämpfe mehr im Kühler sichtbar waren. Nun wurde die Apparatur geneigt, das Ansatzrohr geöffnet und das Aluminiumbromid einfach in Reagenzröhren abdestilliert. Wenn das Aluminiumbromid nicht rein genug war, so wurde noch einmal unter Zusatz von reinem Aluminium destilliert. Die Reste des Destillates wurden als Unterlage für die nächste Darstellung aufbewahrt.

Die Herstellung der als Elektrolyt dienenden Schmelze von der Zusammensetzung 2,5 Mol $AlBr_3$ · 1 Mol KBr erfolgte auf die von Dadieu (l. c.) angegebene Weise.

c) Die Bezugselektrode.

Zur Messung der Amalgame wurde die von Dadieu (l. c.) angegebene Bezugselektrode

Ag/0,1 n-Silbernitrat in Aluminiumbromid + Kaliumbromid ($2^1/_2$ Mol + 1 Mol)

verwendet.

Messung der festen Amalgame.

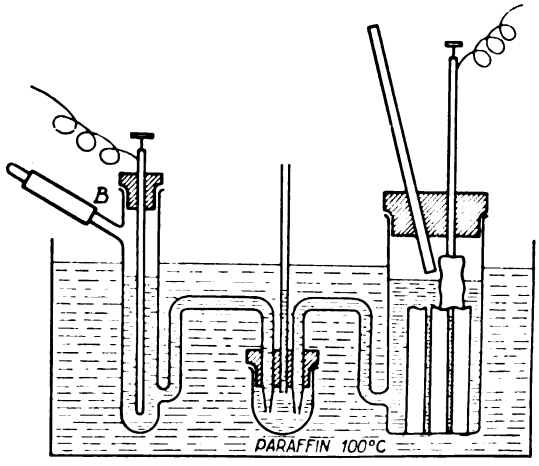


Fig. 2.

d) Messung der Potentiale des Aluminiums und der Aluminiumamalgame.

Als Meßinstrument diente ein Dolezaleksches Binantenelektrometer mit einer Empfindlichkeit von 0,004 V pro Skalenteil. Die Anordnung der Messung für die festen Amalgame ist ohne weiteres aus der Fig. 2 zu entnehmen. Die Bezugselektrode war durch ein Zwischengefäß, daß den Elektrolyten $AlBr_3$ + KBr enthielt, mit dem eigentlichen Meßgefäß durch Heber verbunden.

Das Gefäß war mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den einerseits die Ableitung der zu messenden Amalgame, andererseits ein Glasstab mit scharfkantigem Ende zum Blankschaben der Amalgame geführt wurde. Bis etwa zur halben Höhe war das Gefäß mit Glasstäben gefüllt, damit die Amalgame einerseits einen Halt zum Schaben haben, andererseits nicht bis zum Zuleitungskupferdraht untertauchen konnten. Die ganze Apparatur befand sich in einem Paraffinbad, das auf 100° konstant gehalten wurde. Zur Messung wurden die Amalgame aus dem Benzol genommen, leicht erwärmt, bis das Benzol verdampft war, und rasch in die Lösung eingeführt. Nach ganz kurzer Zeit schon stellte sich das Potential ein, das Schaben der Amalgame unter der Lösung bewirkte eine kleine Erhöhung zu Werten, die dann konstant blieben.

Für die Messung der flüssigen und halbfesten Amalgame waren natürlich etwas anders gebaute Gefäße notwendig, wie sie schon in einer früheren Mitteilung beschrieben wurden[1]).

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 1.

Potentiale der Aluminiumamalgame gegen die Bezugselektrode.

Atomprozent Hg	Spannung in Volt	Mittelwerte
0,000	0,375, 0,366, 0,396, 0,396	0,383
0,001	0,396 0,396 0,382	0,391
0,067	0,410 0,386 0,391	0,395
0,136	0,369 0,384 0,381	0,378
0,266	0,401 0,396 0,384	0,387
0,403	0,360 0,361 0,383	0,368
0,546	0,366 0,371 0,374	0,370
1,380	0,361 0,369 0,370	0,366
7,94	0,382 0,364 0,380	0,375
32,30	0,382 0,370 0,374	0,375
63,27	0,389 0,392 0,385	0,388
83,00	0,396 0,396 0,390	0,393
86,71	0,368 0,421 0,384	0,389
96,52	0,364 0,384 0,375	0,374
99,80	0,400 0,396 0,401	0,399
100,00	0,228 0,236 0,231	0,232

Wie man aus der graphischen Darstellung der $\varepsilon - x$-Kurve des Systems Aluminium-Quecksilber in Fig. 3 und 4 ersehen kann, sind die Spannungen der Aluminiumamalgame im ganzen Bereich der hergestellten Mischungen, und zwar von 0,000 Atomprozenten Quecksilber bis 99,8 Atomprozenten Quecksilber praktisch konstant.

Dieselben Amalgame wurden dann auch in einer eutektischen Schmelze von Aluminiumbromid-Pyridin, deren Herstellung weiter unten beschrieben werden wird, auf vollkommen analoge Weise durch-

[1]) R. Müller, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **156**, 66 (1926).

Digitized by Google

gemessen[1]), und auch in diesem Elektrolyten ergab sich über das ganze Gebiet der Mischungen von Aluminium und Quecksilber dasselbe Potential (Tabelle 2 und Fig. 5 und 6).

Das reine Aluminium besitzt demnach, wie auch A. Dadieu (l. c.) festgestellt hat, innerhalb der Versuchsfehler dasselbe Potential wie die Amalgame, die über das ganze Gebiet der dargestellten Mischungen jedenfalls zweiphasig sein müssen, wobei als feste Phase reines Aluminium anzunehmen ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit der von Fogh[2]) festgestellten minimalen Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber. Von einem Anstieg der Potentiale der quecksilberarmen Amalgame im Gebiete von 0,7 bis 0,2 Atomprozent Quecksilber, wie es Smits und Gerding (l. c.) findet, ist außer den kleinen Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze von 0,03 V nichts zu bemerken, der Anstieg nach Smits und Gerding müßte um eine Zehnerpotenz größer sein, nämlich 0,3 V.

Tabelle 2.

Potentiale der Al-Amalgame in AlBr-Pyridin gegen die Ag-Elektrode bei 100° C.

Atomprozent Hg	Spannung in Volt		Mittelwerte
0,000	0,370	0,379	0,375
0,001	0,389	0,377	0,383
0,067	0,372	0,387	0,379
0,136	0,374	0,370	0,372
0,266	0,370	0,365	0,368
1,380	0,376	0,357	0,366
32,30	0,375	0,373	0,374
72,00	0,394	0,394	0,394
96,40	0,399	0,404	0,400

Die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums auf Platin- und Queksilberkathoden.

a) Allgemeines und Methode.

Während die Abscheidung metallischen Aluminiums aus wäßrigen und einigen untersuchten nichtwäßrigen Lösungen nicht gelingt, die in solchen Lösungen gemessenen Aluminiumpotentiale also keinem reversiblen Vorgang entsprechen, konnte A. Dadieu[3]), auf den Abscheidungsversuchen von Plotnikow[4]), Patten[5]), Traedwell und Stern[6]) weiterbauend, in Schmelzen von $AlBr_3$-KBr die Reversibilität des Aluminiums und der Amalgampotentiale, sowie deren Gleichheit untereinander feststellen.

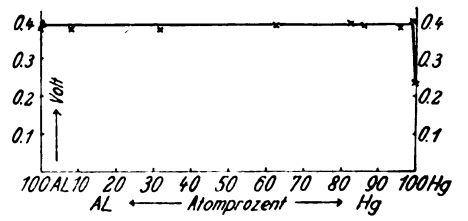


Fig. 3.

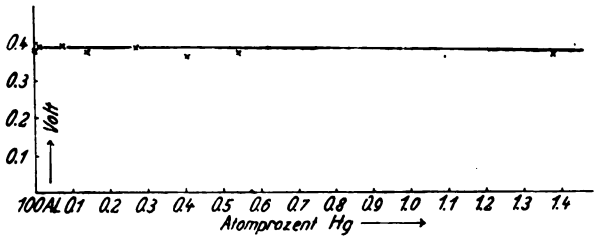


Fig. 4.

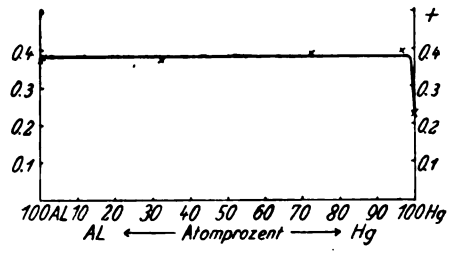


Fig. 5.

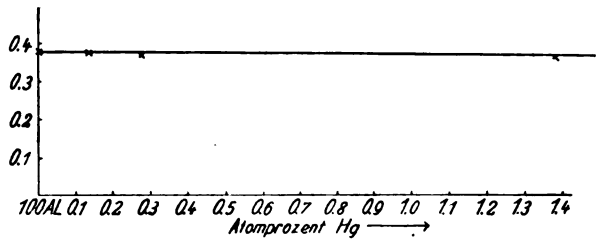


Fig. 6.

Es erschien nun interessant, dies auch für andere Schmelzen bzw. Lösungsmittel zu versuchen. Da nach älteren Versuchen des Verfassers in gesättigten Lösungen von $AlBr_3$ in Pyridin und Benzonitril eine Abscheidung nicht möglich ist und auch der Versuch aus der von Smits und Gerding verwendeten gesättigten Lösung von Aluminiumacetylacetonat in Acetylaceton Aluminium elektrolytisch abzuscheiden, fehl schlug, gingen wir zu Elektrolyten über, die in ihrem Charakter sich den Schmelzen näherten.

Auf der Suche nach einem geeigneten nichtwäßrigen Elektrolyten, der als Mittelding zwischen Schmelze und Lösung gelten konnte, wurden Mischungen von Acetylaceton und Aluminiumacetylacetonat, ferner von Aluminiumbromid und Acetylaceton untersucht, in der Meinung, daß diese ein niederschmelzendes Eutektikum liefern werden.

Während erstere Mischungen, wie Tabelle 3 zeigt, in dem untersuchten Gebiet kein Eutektikum

[1]) Als Bezugselektrode benutzten wir die weiter unten beschriebene Silberelektrode, mit einer in dem Eutektikum $AlBr_3$-Pyridin hergestellten 0,01 n-Lösung von $AgNO_3$.

[2]) Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math. fis. Medd. III. 15, Kopenhagen 1921.

[3]) Monatsh f. Chem. 47, 497 (1926).

[4]) Journ. russ. physikal. Chem Ges. (3) 466 (1902).

[5]) Journ. Phys. Chem. 8, 548 (1904).

[6]) Helv. Chim. Akta 7, 627 (1924).

Digitized by Google

besitzt, ist bei den in Tabelle 4 wiedergegebenen Schmelzpunktsmessungen an dem System $AlBr_3$-Acetylaceton ein solches vorhanden. In der Folge ergab es sich jedoch, daß das Aluminium mit allen Mischungen, die Acetylaceton enthielten, ziemlich stark reagiert, darin passiv wird und sich elektrolytisch nicht abscheiden läßt. Daraus geht auch hervor, daß die von A. Smits und Gerding (l. c.) gemessenen Aluminiumamalgampotentiale in dem genannten Lösungsmittel keinem reversiblen Vorgang entsprechen.

Tabelle 3.

$AlBr_3$ mit Azetylaceton %	Schmelzpunkte	Mittelwerte
3	95, 96	95,5
4	93, 93, 93, 90	93
5	93, 95, 93	94
6	89, 90, 89	89
7	80, 85, 87	84
8	74, 76	75
9	72, 75, 79, 70	76
11	74	74
12	55, 60, 57, 58	67
15	136, 135, 138, 140, 145	139
20	110, 115, 112, 117, 112	113
30	80, 79, 80	80

Tabelle 4.

Al-Azetylacetonat mit Azetylaceton %	Erstarrungspunkte	Mittelwerte
10	171, 172, 175, 170	172
15	170	170
20	171, 160, 163	165
25	153	153
30	150	150
35	143, 144, 145	144
40	160, 153, 140, 141	149
40	123, 121, 1185	120
60	104, 102, 103	103
70	85, 80	83
80	65, 66, 60	63
90	36	35

Schaltskizze.

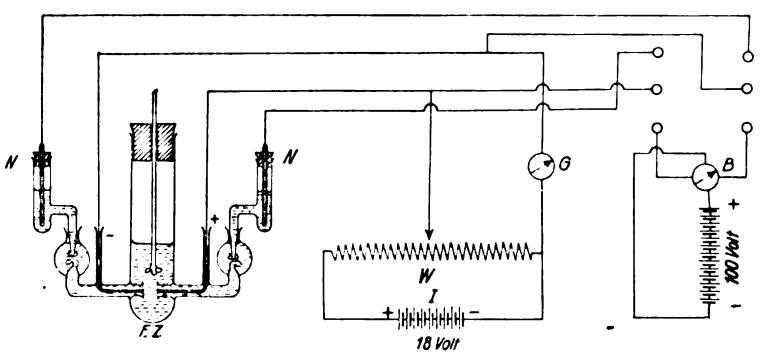


Fig. 7.

Wir verwendeten daher schließlich das Eutektikum Aluminiumbromid-Pyridin, das nach Wittmann (Diss. Graz 1927) bei 86,8% Aluminiumbromid liegt und einen Schmelzpunkt von 45° hat.

Dieses Eutektikum wurde wie folgt hergestellt:

In einem Erlenmayerkolben wird Aluminiumbromid eingewogen. Zu dem Kolben paßte ein zweifach durchbohrter Gummipfropf, in dessen einer Bohrung ein Tropftrichter, in die andere Bohrung ein Chlorcalciumrohr gesteckt wurde. Im Tropftrichter befand sich die berechnete Menge wasserfreies Pyridin. Man läßt nun unter schwacher Kühlung Pyridin zutropfen. Die Reaktion war anfangs sehr stark, wurde jedoch später sehr mäßig, und man konnte das Gemisch erhitzen, bis alles einheitlich flüssig war.

Die Elektrolysiergefäße hatten die von R. Müller[1]) angegebene Form. Diese hatten (siehe Schaltskizze E.Z.) als Elektroden zwei durchlöcherte Platinscheiben, von denen ein durch Glas isolierter Platindraht zum Quecksilberkontakt führt. Über den Elektroden befand sich ein Glasrührer, der durch einen Motor gedreht wurde. Links und rechts sind die Silberbezugselektroden *N*. *I* ist eine Batterie mit 18 V Spannung, die über einen Widerstand *W* kurzgeschlossen ist. Durch einen Schleifkontakt wurden beliebige Spannungen entnommen, die an die Zersetzungszelle gelegt und gleichzeitig am Dolezalekschen Binantenelektrometer *B* gemessen wurden. Die Schaltanordnung gestattete auch die Messung der Kombination Anode-Bezugselektrode und Kathode-Bezugselektrode mit dem Elektrometer.

Die Kalomelnormalelektrode ist bei diesen Messungen natürlich unbrauchbar, und so wurden Silberelektroden in entsprechender Lösung verwendet, und zwar die Kombination:

Ag/0,01 n-Silbernitrat in Aluminiumbromid

mit 13,15 Gewichtsprozent Pyridin (Eutektikum).

Diese Bezugselektroden wurden gegen die Kalomelnormalelektrode bzw. gegen eine Elektrode:

$Ag/AgNO_3$ 0,1 n in Pyridin,

welche bis auf zwei Dezimalen mit der wäßrigen Kalomelnormalelektrode ein identisches Potential besitzt, gemessen. Als Zwischenflüssigkeit diente eine Lösung von Kaliumbromid in Monobrombenzol. Gefunden wurden bei 50° die Werte:

— 0,285, — 0,291, — 0,295, — 0,279 V,

also im Mittel **— 0,287** V.

Auch die im vorigen Abschnitt erwähnte Silber-Bezugselektrode von A. Dadieu wurde gegen die eben beschriebene Elektrode $Ag/AgNO_3$ 0,1 n im Eutektikum bei 100° gemessen. Als Zwischenflüssigkeit diente Aluminiumbromid und Kaliumbromid. Dadieu hat dieselbe

[1]) R. Müller, Wien, Ber. **131**, 20 (1922).

Digitized by Google

Elektrode auf andere Art gemessen und fand innerhalb der Fehlergrenzen ganz gleiche Werte:

(Dadieu)		(Eigene)	
— 0,289		— 0,285	
— 0,286	Mittel 0,287	— 0,291	Mittel 0,287
— 0,283		— 0,295	
— 0,290		— 0,279	

Das Galvanometer G war ein Spulengalvanometer, ebenfalls mit Spiegelablesung. Die Stromempfindlichkeit war maximal $8{,}03 \times 10^{-8}$ A, konnte aber durch eine Serie von 10 Nebenschlüssen so weit verkleinert werden, daß man auch Ströme von 6×10^{-8} A messen konnte.

Bei allen Messungen waren die Gefäße in ein Wasserbad getaucht, das durch einen Thermostaten auf 50° C konstant gehalten wurde.

b) Elektrolyse der Schmelze mit Platinkathode.

Die Elektrolyse wurde in allen Fällen mit hohen Spannungen von ungefähr 10 V begonnen und „heruntergemessen", wie dies A. Dadieu[1]) in seiner Studie über die Methode der Zersetzungsspannungen angegeben hat.

Es wurden im ganzen 4 Messungen bei 50° durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5, 6, 7 und 8 mitgeteilt und in Fig. 8 graphisch dargestellt. Die Stromspannungskurve zeigt einigermaßen schwankende Werte, was seine Ursache in dem Anodenvorgang hat, da die Anodenkurven entsprechende Schwankungen zeigen. Die Stromspannungskurve des Kathodenvorganges ist dagegen ohne Abweichungen streng reproduzierbar. Als kathodischer Zersetzungspunkt ergibt sich ein Wert von ca. — 0,33 V, der mit dem in derselben Lösung gemessenen Ruhepotential des reinen Aluminiums von — 0,35 V im Mittel genügend übereinstimmt. Die Abscheidung des Aluminiums konnte bei diesen Messungen nicht nur durch Feststellung der Zersetzungsspannungen beobachtet werden, sondern auch nachträglich zeigte sowohl die deutliche Entwicklung von Wasserstoffgasblasen mit HCl als auch die Analyse das Vorhandensein von abgeschiedenem metallischen Aluminium.

Tabelle 5.
Meßreihe I der Elektrolyse mit Platinkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
8,31	1865	— 0,275	1,21
7,31	1345	— 0,359	1,24
6,46	1021	— 0,374	1,24
5,82	750	— 0,326	1,14
5,49	565	— 0,332	1,22
4,72	445	— 0,262	1,21
4,13	413	— 0,300	1,19
3,44	426	— 0,300	1,23
3,10	338	— 0,322	1,22
2,54	215	— 0,305	1,17
2,13	114	— 0,364	1,23
1,67	8,05	— 0,364	1,17
1,31	4,08	— 0,333	1,18
0,949	4,15	— 0,364	0,729
0,498	5,57	— 0,333	0,660
0,316	6,05	— 0,300	0,660
0,193	5,36	— 0,322	0,628

[1]) Monatsh. f. Chem. 47 (1926).

Tabelle 6.
Meßreihe II der Elektrolyse mit Platinkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
8,350	1175	— 0,314	0,876
6,580	831	— 0,345	0,972
5,71	641	— 0,334	1,092
4,70	651	— 0,356	1,175
4,32	459	— 0,382	1,230
3,92	402	— 0,377	1,160
3,42	309	— 0,370	1,175
2,94	229	— 0,370	1,205
2,35	131	— 0,376	1,162
1,99	71	— 0,366	1,135
1,74	22,3	— 0,382	1,165
1,48	1,37	— 0,371	1,145
1,26	1,89	— 0,355	1,130
0,965	3,94	— 0,382	1,135
0,70	7,04	— 0,372	1,125
0,477	6,46	— 0,361	1,150
0,223	6,72	— 0,350	1,165

Mit Platinkathode.

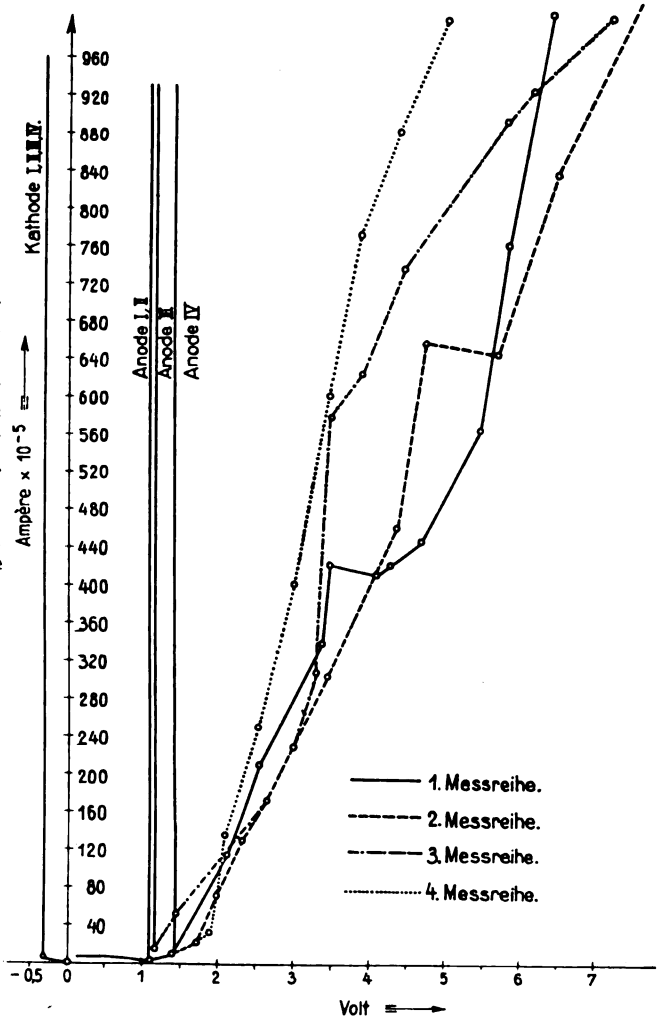


Fig. 8.

Digitized by Google

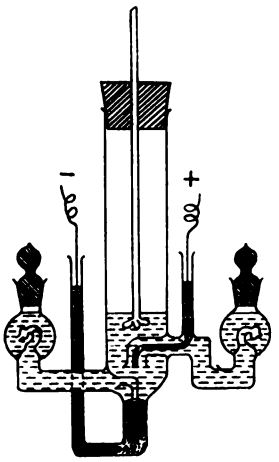


Fig. 9.

Mit Quecksilberkathode.

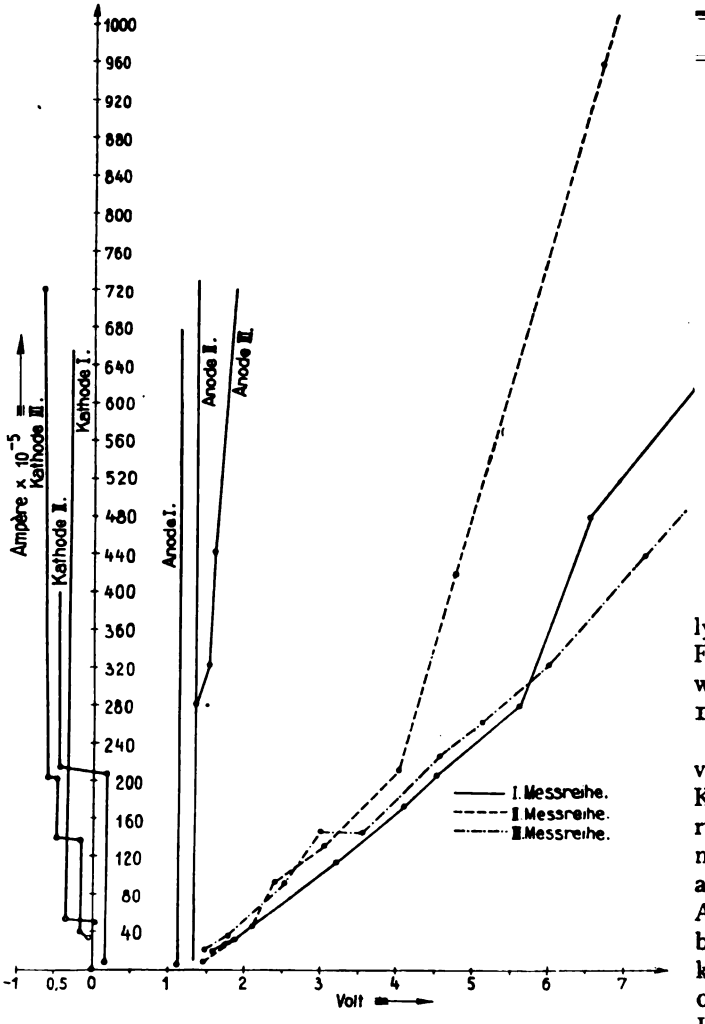


Fig. 10.

Tabelle 7.

Meßreihe III der Elektrolyse mit Platinkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
8,90	1091	− 0,374	+ 1,23
8,05	1065	− 0,363	1,24
7,25	996	− 0,371	1,25
6,26	921	− 0,362	1,23
5,82	889	− 0,380	1,21
4,38	729	− 0,365	1,27
3,82	621	− 0,372	1,20
3,49	577	− 0,365	1,23
3,30	310	− 0,331	1,205
2,91	230	− 0,342	1,22
2,65	170	− 0,361	1,21
1,91	52,4	− 0,322	1,26
1,625	17,1	− 0,333	1,21
1,395	0,395	− 0,355	1,23
1,23	0,159	− 0,364	1,24
0,915	2,59	− 0,371	1,15
0,671	5,99	− 0,363	0,934
0,425	4,72	− 0,372	0,758
0,197	3,90	− 0,339	0,713
0,016	3,4	− 0,348	0,695

Tabelle 8.

Meßreihe IV der Elektrolyse mit Platinkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
10,72	2679	− 0,358	+ 0,993
9,22	2320	− 0,281	0,485
7,98	1825	− 0,247	0,310
6,80	1510	− 0,256	0,630
6,04	1332	− 0,291	1,03
5,11	1015	− 0,354	1,55
4,44	882	− 0,354	1,55
3,86	775	− 0,334	1,54
3,09	405	− 0,334	1,53
2,57	252	− 0,354	1,54
2,13	133	− 0,361	1,54
1,87	37,6	− 0,354	1,53
1,55	2,43	− 0,344	1,47
1,17	0,854	− 0,324	1,15
0,95	6,3	− 0,218	0,856
0,727	1,595	− 0,354	0,694
0,422	14,70	− 0,358	0,426
0,251	20,60	− 0,363	0,252
0,000	25,1	− 0,358	0,140

c) Elektrolyse der Schmelze mit Quecksilberkathode.

Zu diesen Messungen wurde ein anderes Elektrolysiergefäß nach R. Müller (l. c.) verwendet, dessen Form aus Fig. 9 zu ersehen ist. Die Temperatur wurde wieder auf 50° konstant gehalten (Tabelle 9, 10 und 11).

Die Ergebnisse sind bezüglich des Kathodenvorganges hier weniger gut reproduzierbar, das Kathodenpotential ändert sich sehr leicht bei Störung der Quecksilberoberfläche durch unregelmäßiges Rühren oder Schütteln. Die Aluminiumabscheidung erfolgt, wie man aus dem Verlauf der Abscheidungskurve in Fig. 10 sehen kann, erst bei höheren Stromdichten und deutet auf einen kathodischen Zerseizungspunkt von ca. 0,35 bis 0,4 V im Mittel, welcher Wert mit den in derselben Lösung gemessenen Aluminiumamalgampotentialen angesichts der Unregelmäßigkeit der Kurven

Digitized by Google

genügend übereinstimmt. Auch hier kann man also, allerdings im Bereich einer ziemlich weiten Fehlergrenze, von einer Gleichheit des Abscheidungspotentials von Aluminium und Amalgam sprechen.

Die Reversibilität der in dem Eutektikum $AlBr_3$-Pyridin gemessenen Aluminiumpotentiale erscheint also durch diese Messungen ebenfalls einigermaßen gewährleistet.

Tabelle 9.

Meßreihe I
der Elektrolyse mit Quecksilberkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
9,34	737	—	+ 1,15
8,17	622	− 0,362	1,18
6,59	482	− 0,364	1,16
5,62	280	− 0,364	1,18
4,57	205	− 0,363	1,17
4,17	174	− 0,362	1,16
3,33	115	− 0,362	1,18
2,66	87	− 0,358	1,18
2,17	55,1	− 0,319	1,17
1,86	35,3	+ 0,070	1,17
1,559	21,5	0,083	1,18
1,27	6,39	0,062	1,18
0,95	0,17	0,093	1,14
0,74	0,146	0,080	1,14
0,44	0,142	0,073	0,828
0,083	2,02	0,114	0,62
0,016	2,07	0,098	0,681

Tabelle 10.

Meßreihe II
der Elektrolyse mit Quecksilberkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
0,207	5,17	+ 0.230	+ 0,920
0,387	1,095	0,230	0,864
0,665	0,076	0,244	1,03
0,985	—	0,253	1,29
1,165	8,80	0,239	1,38
1,43	13,1	0,221	1,37
1,71	25,81	0,212	1,38
2,10	45,1	0,239	1,38
2,43	89,9	0,212	1,38
3,09	136	0,234	1,38
4,05	225	0,221	1,38
15,6	3240	− 0,422	1,38

Tabelle 11.

Meßreihe III
der Elektrolyse mit Quecksilberkathode.

ε	$i \times 10^{-5}$	ε_K	ε_A
0,279	2 74	− 0,345	+ 1,22
0,668	1,24	− 0,098	1,13
1,01	1,97	− 0,033	1,55
1,52	20,61	− 0,099	1,55
1,88	36,42	− 0,191	1,44
2,54	88,0	− 0,454	1,38
3,04	154,0	− 0,246	1,27
3,63	146,0	− 0,563	1,28
4,59	213,0	− 0,587	1,39
5,22	256,0	− 0,606	1,39
6,16	322,5	− 0,607	1,52
7,38	432,0	− 0,667	1,64
8,63	527,5	− 0,666	1,65
9,87	627,0	− 0,625	1,84
11,30	718,0	− 0,715	1,86

Zusammenfassung und Schluß.

Aus den geschilderten Versuchen ergibt sich eindeutig, daß in den beiden nichtwäßrigen Elektrolyten das Aluminium sowie die ganze Reihe seiner Amalgame dasselbe Potential besitzen.

Die Annahme Smiths, daß das reine Aluminium ein höheres Potential besitzen muß, als es bei der Messung verwirklicht werden kann, und der Versuch aus dem Verlauf der ε-x-Kurve der Amalgame auf das wahre Potential des Aluminiums zu extrapolieren, erweist sich als hinfällig, da durch Messung der Potentiale sowie der Abscheidungsspannungen des Aluminiums auf Platin und Quecksilber sich unzweifelhaft ergibt, daß Aluminium- und Aluminiumamalgampotential identisch sind und die gemessenen Ruhepotentiale tatsächlich dem reversiblen Aluminiumpotential entsprechen, da die Abscheidungspotentiale zu denselben Werten führen.

Der von Smits und Gerding festgestellte Verlauf der ε-x-Kurve bei Verwendung von Acetylaceton als Lösungsmittel scheint demnach auf sekundäre Einflüsse des Lösungsmittels, wie Deckschichtenbildung verursacht zu sein.

Trotzdem vermag die Oxydhauthypothese nicht alle Erscheinungen befriedigend aufzuklären, denn auch in anderer Beziehung verhält sich das Aluminium merkwürdig. Besonders auffallend ist es, daß z. B. Quecksilberchlorid in wasserfreier alkoholischer oder ätherischer Lösung viel stärker angegriffen wird als in wäßriger Lösung[1]).

Ebenso ist es auffallend, daß Aluminium, wie M. Centnerszwer und W. Zablocki[2]) gezeigt haben, sich in nahezu gleich stark dissoziierten Säuren, wie Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, mit sehr verschiedener, und zwar vom Chlor zum Jod abnehmender Geschwindigkeit löst, und daß die Lösungsgeschwindigkeitskonstante in ein und derselben Säure nicht mit dem Dissoziationsgrad, also bei der Verdünnung, zunimmt, sondern im Gegenteil abnimmt. Ähnliche Verhältnisse hat R. Müller und F. Schweitzer (noch nicht veröffentlicht) auch für die Metalle Lanthan und Cer festgestellt.

Der Angriff der Säuren auf das Aluminium erfolgt also nicht proportional deren Wasserstoffionengehalt, sondern eher proportional der Menge der vorhandenen undissoziierten Säuremoleküle.

Alle diese Tatsachen lassen den Verdacht entstehen, daß es sich beim Aluminium und den sich ähnlich verhaltenden Metallen bei der elektrolytischen sowie gewöhnlichen Lösung gar nicht um eine Ionenreaktion im gewöhnlichen Sinne handelt:

$$Al + 3\,H^{\cdot} \rightarrow Al^{\cdot\cdot\cdot} + \tfrac{3}{2}H_2,$$

sondern daß irgend eine andere, einer Substitutionsreaktion ähnliche Reaktion vor sich geht, bei der nicht in erster Linie das Gleichgewicht zwischen Metall und Ionen maßgebend ist.

[1]) H. Wislicenius, Journ. prakt. Chem. **54**, 18 (1896).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **122**, 455 (1926).

Digitized by Google

Schon Kistiakowsky[1]) hat angenommen, daß der stromliefernde Vorgang an der Aluminiumelektrode nicht im Sinne der obigen Ionenreaktion verläuft, sondern daß sich das Metall mit den Hydroxylionen des Wassers, unter Abgabe negativer Ladungen, zu undissoziiertem $Al(OH)_3$ verbindet:

$$Al + 3\,OH' = Al(OH)_3 + 3\,\ominus,$$

daß also die freie Energie dieser Reaktion, die eine Wasserzersetzung darstellt und die nur in bezug auf die OH'-Ionen eine Ionenreaktion ist, das Potential bestimmt. Kistiakowsky folgert daraus, daß nicht die Konzentration der Aluminiumionen, sondern die Konzentration der OH-Ionen für die Größe des Potentialwertes maßgebend sind.

Aus der Wärmetönung der Wasserzersetzung durch Aluminium:

$$Al + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + \tfrac{3}{2}H_2 + 93\,000\text{ cal}$$

berechnet sich das Potential zu rund 1,35 V, welcher Wert mit den experimentell gemessenen Werten übereinstimmt.

Auf diese Möglichkeit wiesen auch W. D. Treadwell und H. Stern[2]) hin und machten sie durch folgende Rechnung wahrscheinlich.

Aus der Wärmetönung der Reaktion

$$Al + 3\,Br = AlBr_3 + 12\,295\text{ cal}$$

berechnet sich ein Potential von rund 1,78 V, das mit dem beobachteten Wert von 1,76 V für die Kette $Al\left(\begin{smallmatrix}AlBr_3\\ \text{geschm.}\end{smallmatrix}\right)Br_2$ gut übereinstimmt. Das feste $AlBr_3$ gibt bei der Auflösung in Wasser eine bedeutende Hydratationswärme (85,030 cal), die nicht mehr vernachlässigt werden darf, und die, in Volt umgerechnet (1,228 V), zu dem Wert der obigen Ketten addiert werden muß, um die Kette $Al\left(\begin{smallmatrix}AlBr_3\\ \text{in Wasser}\end{smallmatrix}\right)Br_2$ zu erhalten.

Das Brompotential ($\varepsilon_h = 1{,}07$ V) abgezogen, muß sich dann annähernd das normale Aluminiumpotential ergeben:

$$\begin{array}{r} 1{,}76 \\ 1{,}228 \\ \hline 2{,}988 \\ -\,1{,}07\ (\varepsilon_h\,Br_2) \\ \hline 1{,}918, \end{array}$$

welcher Wert aber in Wirklichkeit niemals gemessen wurde.

Die gemessenen Werte bewegen sich um 1,35 V, sind also bedeutend niedriger und stimmen mit den oben aus der Reaktion des Aluminiums mit Wasser berechneten Werten überein.

In neuester Zeit hat P. Drossbach[4]) das theoretische Potential des Aluminiums aus der Reaktion $4\,Al + 3\,O_2 = 2\,Al_2O_3 + 760400$ cal auf Grund der Kenntnis der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems zu $\varepsilon_h = 1{,}33\text{ V} + 0{,}01$ V berechnet, einem Wert, dem wegen der exakten Berechnung nach dem 3. Wärmesatz der Vorzug zu geben ist.

Ob die Rektion des Aluminiums in Wasser mit den OH-Ionen erfolgt oder ob es sich um eine einfache Substitutionsreaktion im Sinne der organischen Chemie handelt, bei der das Aluminium auch auf das undissoziierte Wasser wirkt:

$$Al + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + \tfrac{3}{2}H_2,$$

indem es dem Wassermolekül die OH-Gruppe entzieht, kann nicht entschieden werden, ist aber nach dem Verhalten gegen Halogenwasserstofflösungen wahrscheinlich, da auch in diesem Falle, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeit der Reaktion nicht proportional den H'- bzw. Halogenionen verläuft, also nicht die Affinität des Aluminiums zu den Chlorionen maßgebend ist, sondern anscheinend zu den undissoziierten HCl-Molekülen:

$$Al + 3\,HCl \rightarrow AlCl_3 + \tfrac{3}{2}H_2.$$

Elektromotorisch wirksam können diese beiden Vorgänge nur werden, wenn sie folgendermaßen verlaufen: Den die Aluminiumoberfläche berührenden H_2O-Molekülen wird die OH-Gruppe entrissen, und das Al verbindet sich unter Zurücklassung dreier Elektronen in der Metallelektrode mit dieser zu undissoziiertem $Al(OH)_3$:

$$\begin{array}{lcl} \ominus\ominus\ominus & \boxed{HOH} & OH\ \ H^+ \\ Al^{+++} & \boxed{HOH} \rightarrow \ominus\ominus\ominus & AlOH\ H^+ \\ & \boxed{HOH} & OH\ \ H^+ \end{array}$$

Nebst diesen undissoziierten Molekülen bleiben 3 H-Ionen übrig, so daß sich eine Aluminiumelektrode beim Vorgang der elektrolytischen Lösung wie eine Wasserstoffelektrode verhält, d. h. Wasserstoffionen aussendet. Daraus folgt, daß das Potential der Aluminiumelektrode neben der Größe der Affinität des Aluminiums zum Wasser auch noch von der Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten abhängig sein muß, eine Folgerung, auf die unter andern schon Kistiakowsky (l. c.) hingewiesen hat und die durch eine kleine Auswahl der Messungen von R. Müller und F. Hölzl (l. c.) in Tabelle 12 beleuchtet werden möge.

Diese rein qualitativen Feststellungen bedürfen natürlich noch der quantitativen Prüfung, die vom Verfasser in Angriff genommen wurde.

Ganz analog wie mit Wasser muß auch die Reaktion mit der undissoziierten Salzsäure verlaufen:

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **70**, 206 (1910).
[2]) Helv. Chim. Acta VII, 627 (1924).
[3]) Ztschr. f. Elektrochem. **33**, 114 (1927).
[4]) Ztschr. f. Elektrochem. **33**, 114 (1927).

Digitized by Google

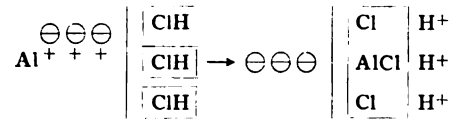


Tabelle 12.

Elektrolyt mit abnehmender $H^{\cdot}$-Konzentration	Aluminium amalgamiert Höchstwert Volt
HCl 6,8 n	1,066
„ 5,0 n	$1{,}060$
„ 3,0 n	$1{,}082$
„ 1,0 n	$1{,}15$
„ 0,1 n	1,45
HCl 0,5 n + $AlCl_3$ 1 n	1,50
„ 0,1 n + „ 1 n	$1{,}52$
$AlCl_3$ 1,0 n	$1{,}588$
„ 0,1 n	1,66
KCl 1,0 n	1,70
„ 0,1 n	1,79
„ 1,0 n	1,66 [1])

Gleichzeitig bleibt natürlich die Annahme einer deckenden Oxydschicht aufrecht, da ja bei der Reaktion mit Wasser jedenfalls eine solche entsteht, deren Vorhandensein übrigens auch von C. Liebreich und W. Wiederholt[2]) in letzter Zeit unmittelbar sichtbar gemacht wurde, und die nach wie vor zur Erklärung der Passivitätserscheinungen des reinen Aluminiums in allen Lösungsmitteln, in denen sich eine solche Haut ausbilden kann, herangezogen werden muß.

Das Aluminium unterscheidet sich also darin von den anderen typischen Metallen, daß es anscheinend keine Tendenz zur Ionenbildung zeigt, demnach auch nicht als Ion in Lösung getrieben wird, sondern sich direkt mit den angrenzenden Lösungsmittel- bzw. geeigneten gelösten Dipolmolekülen zu verbinden und undissoziierte Reaktionsprodukte zu bilden bestrebt ist.

Daraus erklärt sich die Unabhängigkeit der Potentiale von der sogenannten Ionenkonzentration, die Abhängigkeit von den $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Konzentrationen sowie die merkwürdige Reaktionsfähigkeit des Aluminiums mit Lösungen von $HgCl_2$ in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln, die alle bekanntlich kaum oder überhaupt praktisch undissoziiert sind, und endlich auch das von Centnerszwer (l. c.) festgestellte abnorme Verhalten gegen verschiedene Säuren gleicher Konzentration bzw. derselben Säure bei abnehmender Ionenkonzentration in bezug auf die Lösungsgeschwindigkeit.

Die Ursache dafür, daß Aluminium und wahrscheinlich auch einige andere Metalle, wie Beryllium, Cer, Lanthan u. a. (worauf in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden soll), in der geschilderten Art reagieren, liegt vermutlich in der Neigung dieser Metalle, mit niedriger Ordnungszahl undissoziierte homöpoare Verbindungen zu bilden. Sie nähern sich in diesem Punkte den Nichtmetallen wie Bor, Kohlenstoff.

Es finden sich also bei der Potentialbildung dieser Metalle sehr komplizierte Verhältnisse, die nur aus einer Überlagerung mehrerer Vorgänge zu erklären sind. Bei den Metallen Magnesium, Zink, Cadmium, die den Übergang zu den sich normal verhaltenden Metallen bilden, dürfte sich in steigendem Maße an der Potentialbildung das normale elektrolytische Lösungsbestreben beteiligen und die oben geschilderten Vorgänge überdecken.

Physikalisch-chemisches Institut der Univ. Graz.

(Eingegangen 4. Februar 1929.)

[1]) Die Werte in den konzentrierteren Laugen sind offenbar wegen des starken chemischen Angriffs zu niedrig.

[2]) Ztschr. f. Elektrochem. **31**, 6 (1925).

ZUR ABSCHEIDUNG DES CHROMS AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN DER CHROMSÄURE.

Von *J. Roudnick.*

Wenn man eine wäßrige Chromsäurelösung unter Bedingungen elektrolysiert, unter denen sich metallisches Chrom auf der Kathode abscheidet, d. h. ohne Diaphragma mit einem bestimmten Gehalt an SO_4-Ionen, so findet stets gleichzeitig eine Reduktion der Chromsäure zu Chromisalz und eine Wiederoxydation des letzteren an der Anode zu Chromsäure statt. Wenn nun ebensoviel Cr(3) an der Kathode gebildet, wie an der Anode oxydiert wird, dann sollte Cr(3) im Elektrolyten eine konstante Konzentration annehmen.

Stscherbakow und Essin[1]) geben in ihrer interessanten Arbeit an, daß für einen solchen stationären Zustand die Differenz zwischen der prozentischen Stromausbeute an Reduktion und Oxydation, die sie gasanalytisch finden, gleich der der Stromausbeute an Chrom ist, wenn sie diese nach der Gleichung

$$Cr''' - 3F = Cr$$

berechnen und neigen infolgedessen der Ansicht zu, daß die elektrolytische Abscheidung der Chroms nicht direkt aus Chromsäure sondern aus dem zuvor aus ihr gebildeten Cr(3) erfolge.

Ich habe mich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt und Resultate gefunden, die von denen Stscherbakows abweichen, und über die hier berichtet werden soll. Ich verfolgte mit denselben noch die Frage, welchen Einfluß das Anodenmaterial — Blei oder Platin — und absichtlich vermehrter Cr(3)-gehalt auf die Stromausbeute an Chrom und auf die Natur derselben haben. Da der Umfang der anodischen Oxydation an beiden

[1]) Stscherbakow und Essin, Ztschr. Elektrochem. **33**, 245 (1928).

Digitized by Google

Metallen verschieden ist, so muß es auch die Konzentration des Cr(3) sein, die im stationären Zustand sich einstellt, und es hätte dieser Umstand für die kathodischen Erscheinungen mitbestimmend sein können. Ich konnte, wie vorausgeschickt sei, dabei die interessante Beobachtung machen, daß sich — ebenso wie es für die Kathode wahrscheinlich gemacht worden ist — auch an Platinanoden ein Diaphragma bildet, welches die Oxydation von Cr(3) zu Chromsäure oft vollständig zu unterbinden vermochte. Alle Vorgänge bei der Elektrolyse verfolgte ich in derselben Weise wie Stscherbakow gasanalytisch.

Als Gefäß zur Aufnahme des Elektrolyten diente ein Glasbecher von etwa 270 cm³ Fassungsvermögen mit aufgeschliffener Haube, durch die die Zuleitungen zu den Elektroden gasdicht geführt waren. Ein Gasentbindungsrohr gestattete, die entweichenden Gase unter ein Gasfangrohr[1]) zu führen. In den Stromkreis war ein Knallgascoulometer geschaltet, so daß die in gleichen Zeiten aus diesem und aus der Versuchszelle entwickelten Gase verglichen und die Prozente Reduktion und Oxydation in bekannter Weise berechnet werden konnten.

Versuch 1.

Anode Blei: 16 cm²

Zusammensetzung des Elektrolyten: 100 cm³ 20%ige Chromsäure 0,2% von CrO_3 Na_2SO_4.

I = 3,5 A. Kathode: Kupferblech 18 cm²

Ah	Knallgas cm³	Zellengas cm³ H_2	Zellengas cm³ O_2	Reduktion %	Oxydation %
1,2	90,2	39,1	28,1	34,8	6,6
2,85	89,7	40,2	25,3	33,8	15,4
5,25	89,5	45,3	24,5	24,5	16,9
9,30	87,3	43,2	23,0	25,8	20,7
20,1	88,5	42,8	24,2	27,4	17,9

Vor Beginn Cr(6) = 10,4 g Nach Beendigung Cr(6) = 9,2 g
„ „ Cr(3) = 0,0 g „ „ Cr(3) = 0,2 g
Zuwachs an Cr(3) = 0,2 g = 2% Stromausbeute
Abgeschied. Chrom = 0,75 g = 11,6% „ berechnet auf Cr aus Cr(6)

Vor Beginn und nach Beendigung eines jeden Versuches wurde der Gehalt der Lösung — 100 cm³ — an Cr(6) mit Ferrosulfat in saurer und an Cr(3) mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung nach Hahn[2]) potentiometrisch bestimmt. Die Temperatur wurde regelmäßig auf etwa 40° gehalten.

Unter Nr. 1 und 2 finden sich 2 Versuche mit den zu verschiedenen Zeiten gemessenen gasanalytischen Daten und daraus berechneten prozentischen Ausbeuten für die Reduktion und Oxydation aufgeführt. In der Tab. 1 dagegen sind nur die mittleren Werte für diese und noch einige andere Versuche zusammengestellt. Diese wurden in der

[1]) Erich Müller und F. Friedrichs, Ztschr. angew. Chem. 38, 724 (1925).

[2]) L. Hahn, Zeitschr. f. angew. Chemie 40, 349 (1927).

Versuch 2.

Anode: Platin

Zusammensetzung der Lösung und alles andere wie bei Versuch 1.

Ah	Knallgas cm³	Zellengas cm³ H_2	Zellengas cm³ O_2	Reduktion %	Oxydation %
3,5	91,5	44,5	28,0	27,0	8,2
5,3	90,0	45,5	27,5	24,0	8,7
7,1	91,2	50,0	29,0	17,8	4,6
8,9	89,6	50,0	28,0	16,1	3,3
10,7	76,5	44,2	25,9	13,7	0,0
12,5	80,5	47,2	27,0	12,8	0,0
13,7	91,0	51,5	28,8	14,8	4,9
15,5	91,0	52,4	28,8	15,0	5,0
17,8	90,3	52,0	29,3	13,3	2,6
38,2	88,8	49,8	28,5	15,6	3,7
42,3	90,0	49,3	28,1	17,9	6,3
63,2	90,3	50,0	28,4	17,4	5,7

Vor Beginn Cr(6) = 10,4 g Nach Beendigung 7,7 g
„ „ Cr(3) = 0,0 g „ „ 0,58 g
Zuwachs an Cr(3) = 0,58 g = 1,4% Stromausbeute
Abgeschied. Chrom = 2,22 g = 11,03% „ berechnet auf Cr aus Cr(6).

Weise gewonnen, daß auf Koordinatenpapier die Werte für die prozentische Reduktion und Oxydation in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen wurden. Die einzelnen so erhaltenen Punkte wurden durch Kurven verbunden, das zwischen ihnen und der Abszisse, die die Ausbeute Null darstellte, gebildete Flächenstück, reichend von Beginn bis zum Ende der Versuchszeit ausgeschnitten und gewogen. Verglichen mit der dem Gewichte der Gesamtfläche, zwischen der Abszisse für die Ausbeute Null und der Parallelen für die Ausbeute 100%, erhielt man die Mittelwerte für den gesamten Versuch.

Aus einer Betrachtung der Resultate der Tab. 2 erkennen wir, daß bei der Verwendung von Bleianoden (Versuche 1 und 5) die Oxydation einen wesentlich größeren Umfang annimmt als bei Verwendung von Platinanoden (Versuche 2, 3, 4), daß dasselbe auch für die Reduktion gilt, die doch an ein und demselben Material stattfindet ist nicht recht verständlich, denn da auf die Bildung von metallischen Chrom ungefähr derselbe Stromanteil entfällt, so bezieht sich das Mehr an Reduktion wesentlich auf den Vorgang Cr(6) → Cr(3). Man kann dafür nicht den Umstand geltend machen, daß da wo die höhere Oxydation herrscht auch die Chromsäure eine größere Konzentration aufweist, denn bei Versuch 1 und 3 ist dieselbe ungefähr gleich, während die Reduktionswerte sehr verschieden sind. Dagegen ist, wie zu erwarten, die Cr(3)-Konzentration an Platinanoden wegen der geringeren Oxydation höher als an Bleianoden. Ferner bestätigt sich die Erwartung, daß diese Cr(3)-Konzentration einem konstanten Wert zustrebt. Bei Versuch 1 ist dieselbe nicht sehr verschieden von der in Versuch 5, obgleich bei letzterem Versuch mehr als die dreifache Strommenge aufgewendet wurde. Dasselbe zeigt ein Vergleich von Versuch 2 und 3.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	Vor der Elektrolyse	Nach der Elektrolyse	Anode	Kathode	Ah	Stromausbeute in %						
						Cr	Cr(3)	Cr + Cr(3)	Red. R	Oxyd O	R — O	Diff.
1	Cr(6) 10,40 Cr(3) 0,00 Cr met.	9,20 0,26 0,75	Pb	Cu	20,1	11,6	2,0	13,6	29,0	17,4	11,6	+ 2,0
2	Cr(6) 10,40 Cr(3) 0,00 Cr met.	7,70 0,58 2,22	Pt	Cu	63,2	11,0	1,4	12,4	18,1	4,7	13,4	— 1,0
3	Cr(6) 10,40 Cr(3) 0,00 Cr met.	9,23 0,56 0,721	Pt	Cu	18,3	12,2	4,7	16,9	20,5	5,1	15,4	+ 1,5
4	Cr(6) 10,40 Cr(3) 0,00 Cr met.	9,00 0,43 1,04	Pt platiniert	Cu	23,0	14,0	2,9	16,9	24,5	9,15	13,3	+ 3,6
5	Cr(6) 7,92 Cr(3) 0,38 Cr met.	5,30 0,29 2,66	Pb	Cu	65,1	12,7	— 0,2	12,5	33,3	20,75	12,5	— 0,0

Bei Versuch 5, bei dem gleich zu Beginn Cr(3) zugesetzt war (in Gestalt von Chromhydroxyd) ist dessen Gehalt sogar auf den konstanten Wert abgesunken.

Daß sich Blei- und Platinanoden bei der elektrolytischen Oxydation von Cr(3) sehr verschieden verhalten, wurde schon von Erich Müller und Soller[1]) gefunden. Nach ihren Angaben wird an Platinanoden in bleifreien Lösungen Chromisulfat überhaupt nicht oxydiert. Dies trifft hier bei der Oxydation Cr(3)-haltiger Chromsäure nicht zu. Es findet eine nur geringere Oxydation als an Bleianoden statt. Betrachtet man die einzelnen Daten von Versuch 2, so erkennt man, daß die prozentische Oxydation eine ganz unregelmäßige ist und in einem Stadium der Elektrolyse auf Null absinkt.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung liegt offenbar in der Ausbildung eines Diaphragmas auf der Anode, die das Andringen der Chromsäure an dieselbe verhindert. Denn nach länger andauernder Elektrolyse zeigt das benutzte Platinblech einen grüngelben Schimmer, der durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge unverändert bleibt, durch heiße Natronlauge aber unter Gelbfärbung derselben verschwindet. Da unter dem Mikroskop nichts besonderes zu sehen war, wurde ein frisches unbenutztes Platinblech und ein mit jenem Diaphragma überzogenes in einer Ebene nebeneinandergestellt, auf beide Licht geworfen, der reflektierte Teil spektral zerlegt und die erhaltenen Spektren photographiert. In Fig. 1 sind sie wiedergegeben (1 mit, 2 ohne Diaphragma). Man erkennt eine deutliche Absorption im Blau, ein Zeichen, daß die Chromsäure am Bau des Überzuges beteiligt ist.

[1]) Erich Müller und Max Soller, Ztschr. Elektrochem. **11**, 863 (1905).

Besondere Versuche zeigten, daß ein solches Diaphragma auf der Platinanode bei der Elektrolyse reiner Chromsäure nicht entsteht, sondern nur wenn sie Cr(3) enthält, woraus zu schließen ist, daß es sich auch hier — wie an der Kathode — um die Bildung eines chromsauren Chromoxydes[1]) handeln muß, deren Mechanismus allerdings hier weniger durchsichtig ist. Ich habe mich dann bemüht, unter mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen dieses Diaphragma zu vervollkommnen, um eine Elektrode herzustellen, die die anodische Oxydation völlig und sicher auf die Dauer zu unterbinden vermöchte. Dies ist mir indessen nicht gelungen.

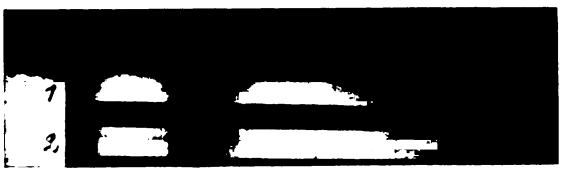


Fig. 1.

In Tab. 1 finden sich in der vorletzten Reihe die R—O-Werte aufgeführt, d. h. der prozentische Anteil des Stromes, der für die Bildung von Cr(3) und Chrommetall zur Verfügung steht. Sie stimmen einigermaßen mit der Summe der Ausbeuten für Cr(3) und Chrom, wenn man letzteres nach

$$Cr(6) \rightarrow Cr$$

entstanden denkt. In der letzten Reihe sind die Differenzen aufgeführt. Daß keine vollständige Übereinstimmung besteht, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei den starken Schwankungen im Laufe der Zeit (s. besonders Wert 2) die graphische Methode der Ermittelung der durch-

[1]) Erich Müller, Ztschr. Elektrochem. **32**, 399 (1926).

Digitized by Google

schnittlichen Oxydation und Reduktion nicht hinreichend sicher ist.

Es wurden deshalb 2 weitere Versuche 6 und 7 genau in der gleichen Weise ausgeführt wie 1 bis 5; nur wurden hier die aus der Versuchszelle entweichenden Gase während der Gesamtdauer eines Versuches in einer großen Flasche aufgefangen, das Gesamtvolumen unter Atmosphärendruck gemessen und auf 0° und 760 mm reduziert. Von diesem Gase wurden mehrere Proben entnommen und analysiert und aus dem Mittel der prozentische Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff gefunden. In den Stromkreis war gleichzeitig hinter die Versuchszelle ein Kupfercoulometer geschaltet. Aus dem Gewicht des in diesem abgeschiedenen Kupfers konnte die Menge Knallgas berechnet werden, die aus einem dahinter geschalteten Knallgascoulometer durch die gleiche Strommenge entwickelt worden wäre. Damit waren alle Daten gegeben, um die im Mittel herrschende Stromausbeute an Reduktion und Oxydation zu finden. Die Elektrolysierzelle wurde möglichst mit Elektrolyt gefüllt, so daß die noch darin verbleibende Luft keine merklichen Fehler bedingen konnte.

Versuch 6.

Anode: Platin.

Versuchsbedingungen wie bei Vers. 2 nur 163 cm³ Lösung. Geflossene Strommenge 10 Ah = 6,2 l Knallgas. Entwickeltes Zellengas 4,9 l.

Zusammensetzung des Zellengases

63,5	cm³	enthielten	24,5	cm³ O_2
64,0	„	„	24,8	„ „
65,5	„	„	25,5	„ „
64,3	„	„	25,0	„ „

Daraus errechnet sich

% Reduktion R	% Oxydation O	% R—O
28	8,6	19,4
28,2	8,8	19,4
28,2	8,6	19,6
28,2	8,6	19,6
	Mittel	19,5 %

Gebildet Cr(3) = 0,61 g = 9,3 %
„ Cr-metall = 0,33 „ = 10,2 % ber. auf Cr(6) → Cr
Sa. 19,5 %

Versuch 7.

Anode: Blei.

Versuchsbedingungen wie bei Vers. 1, nur 170 cm³ Lösung. Geflossene Strommenge 9,8 Ah = 6,1 l Knallgas. Entwickeltes Zellengas 4,7 l.

Zusammensetzung des Zellengases

63,4	cm³	enthielten	24,3	cm³ O_2
80,2	„	„	30,7	„ „
68,2	„	„	22,1	„ „

Daraus errechnet sich

% Reduktion R	% Oxydation O	% R—O
29,4	12,2	17,2
29,3	12,2	17,1
29,3	12,2	17,1
	Mittel	17,1 %

Gebildet Cr(3) = 0,41 g = 6,6 %
„ Cr metall = 0,33 „ = 10,5 % ber. auf Cr(6) → Cr
Sa. 17,1 %

In beiden Versuchen 6 und 7 ist sehr genau, % Reduktion — % Oxydation = % Cr + % Cr(3), wenn man annimmt, daß das Metall nach

$$HCrO_4' + 7H^{\cdot} - 6F = Cr + 4H_2O$$

entstanden ist, während Stscherbakow dieselbe Beziehung fand, wenn er das Metall nach

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} - 3F = Cr$$

entstanden annahm, und zwar in der Gestalt

$$\%\,\text{Reduktion} - \%\,\text{Oxydation} = \%\,Cr,$$

weil er sie nur auf eine Zeitspanne der Elektrolyse anwandte, innerhalb derer ein stationärer Zustand mit konstanter Konzentration von Cr(6) bestand. Indessen läßt sich doch voraussagen daß auch für einen solchen stationären Zustand seine Beziehung nicht gelten kann.

Nehmen wir an, es fließt der Strom J und es wird J_1 für die Gesamtreduktion verwendet, dann kommt auf die Wasserstoffentwickelung $J - J_1$.

J_1 teile sich in i_1 und i_2:

$$i_1 \text{ für } Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} - 3F = Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$i_2 \text{ „ } Cr^{\cdot\cdot\cdot} - 3F = Cr$$
$$J_1 = i_1 + i_2$$

dann ist

$$+ dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}} = \frac{i_1\,dt}{3F} \quad \text{und} \quad - dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}} = \frac{i_2\,dt}{3F}.$$

Also an der Kathode:

$$+ dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}} = \frac{(i_1 - i_2)\,dt}{3F}.$$

Für die Oxydation werde verwendet J_2, dann kommt auf die Sauerstoffentwickelung $J - J_2$.

J_2 verwendet für $Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3F = Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$,

dann ist an der Anode:

$$- dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}} = \frac{J_2\,dt}{3F}.$$

Ist $c_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}$ im Elektrolyten konstant geworden, dann muß

$$+ \frac{dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}}{dt} = - \frac{dc_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}}{dt}$$

also

$$\frac{i_1 - i_2}{3F} = \frac{J_2}{3F} \qquad i_1 - i_2 = J_2.$$

$$\text{Reduktion} - \text{Oxydation} = J_1 - J_2 = i_1 + i_2 - J_2$$
$$\text{„} \qquad \text{„} \qquad = i_1 + i_2 - i_1 + i_2 = 2\,i_2$$

d. h. der Anteil des Stromes, der für die Abscheidung von Chrom zur Verfügung steht, ist zweimal so groß wie derjenige, der sich für den Vorgang

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} - 3F = Cr$$

berechnet, weil eben immer, wenn sich dieser Vorgang abspielen soll, einmal der Vorgang

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} - 3F = Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

stattfinden muß.

Digitized by Google

Reduktion — Oxydation muß im stationären Zustand gleich der Chromausbeute, auf den Vorgang

$$Cr^{\cdots\cdots} - 6\,F = Cr$$

berechnet, sein, ganz gleichgültig, ob $Cr^{\cdots\cdots}$ direkt zu Cr reduziert wird oder erst $Cr^{\cdots}$ gebildet und dieses zu $Cr^{\cdots}$ reduziert wird.

Nun könnte freilich der Fall bei Stscherbakow so liegen, daß im Anfang während der Zeit bis zur Ausführung der Analyse sich besonders reichlich Cr(3) gebildet hat, also ein Vorrat, der dann im wesentlichen während der Messung das Material für die Chromabscheidung lieferte, während unabhängig davon an der Kathode soviel Cr(3) gebildet, wie an der Anode wieder oxydiert wird. Dann müßte aber während der Zeit des Versuches von einer Chrombestimmung zur andern ebensoviel Cr(3) verschwinden wie Chrommetall abgeschieden ist. Von Stscherbakow wurde nun zwar die Konz. von Cr(6) bestimmt und konstant befunden, leider aber nicht die von Cr(3). Ich habe deshalb unter Berücksichtigung dieses Punktes einen Versuch in derselben Weise wie Stscherbakow ausgeführt, wobei ich einmal eine Kupferkathode ein andermal, wie er, eine Eisenkathode und Platinanode verwendete.

Es wurde also zum Unterschied von den bisherigen Versuchen die Elektrolyse nach einer bestimmten Zeit unterbrochen, die abgeschiedene Menge Cr-metall und die gebildete Menge Cr(3) bestimmt, dann die Kathode wieder eingesetzt, wieder eine Zeitlang elektrolysiert und die Bestimmung von Cr und Cr(3) wiederholt u. s. f. Um von den Schwankungen in den Reduktions- und Oxydationswerten während der einzelnen Zeitabschnitte, die sich an Platinanoden bei Vers. 2 gezeigt hatten, frei zu sein, um also für diese Zeitabschnitte genaue Mittelwerte für diese Größen zu erhalten, wurde wieder die gesamte Gasmenge, die sich während jedes Zeitabschnittes aus der Zelle entwickelte, aufgefangen und in der bei Vers. 6 und 7 geschilderten Weise die prozentische Reduktion und Oxydation berechnet.

Versuch 8.

Elektrolyt zu Beginn 155 cm³ 20%ige Chromsäure 1% von dieser So_4'' 18° C. J = 3 A.

A. Anode: Platin, Kathode: Kupfer.

1. Erste Zeitperiode, 10 Ah keine Analyse ausgeführt.

2. Zweite Zeitperiode, Fortsetzung

Ah 3 Cr(3) gebildet 0,35 g = 11,9% Stromausbeute
Cr-metall „ 0,13 g = 12,7% „ [Cr(6)→Cr]
Sa. = 24,6% „

Aus 4 Analysen als Mittel: 33,7% Reduktion
10,3% Oxydation
R − O = 23,4%

3. Dritte Zeitperiode, Fortsetzung

Ah 4 Cr(3) gebildet 0,12 g = 4,3% Stromausbeute
Cr-metall „ 0,16 g = 12,8% „ [Cr(6)→Cr]
Sa. = 17,1% „

Aus 3 Analysen als Mittel: 30,4% Reduktion
13,6% Oxydation
R − O = 19,8%

B. Anode: Platin, Kathode: Eisen.

4. Vierte Zeitperiode, Fortsetzung

Ah 3,9 Cr(3) gebildet 0,14 g = 5,7% Stromausbeute
Cr-metall „ 0,19 g = 14,9% „ [Cr(6)→Cr]
Sa. = 20,6% „

Aus 3 Analysen als Mittel: 23,6% Reduktion
6,2% Oxydation
R − O = 17,4%

5. Fünfte Zeitperiode, Fortsetzung

Ah 4 Cr(3) gebildet 0,16 g = 6,2% Stromausbeute
Cr-metall „ 0,13 g = 10,3% „ [Cr(6)→Cr]
Sa. = 16,5%

Aus 4 Analysen als Mittel: 18,1% Reduktion
4,0% Oxydation
R − O = 14,1%

Nach jeder Zeitperiode wurde der Elektrolyt mit Chromsäure und Wasser auf ungefähr den Anfangswert ergänzt, da auch Proben zur Analyse entnommen waren. Dadurch wurde der Cr(6)-gehalt etwas vermindert, so daß bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder etwas Cr(3) neugebildet wurde.

Wir sehen aus diesen Resultaten, daß auch hier die Prozente R — O mit den auf Cr(3) und Cr entfallenden Stromausbeuten angenähert übereinstimmen, wenn man annimmt, daß Cr aus Cr(6) entstanden ist. Die etwas größeren Abweichungen in den beiden letzten Zeitperioden rühren offenbar daher, daß der hier stattfindende kleine Zuwachs an Cr(3) nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnte, da nur ein kleiner Teil des Elektrolyten zur Analyse verwendet werden konnte.

Dieses von dem Stscherbakowschen abweichende Resultat kann freilich die Frage, ob an der Kathode das Chrom direkt aus Chromsäure gebildet wird oder auf dem Umweg über Cr(3) nicht entscheiden.

Wenn das Chrom aus Cr(3) gebildet wird, dann sollte man erwarten, daß die Stromausbeute an Metall wachsen würde, wenn der Chromsäure von allem Anfang dreiwertiges Chrom zugesetzt wird. Ich habe infolgedessen noch einige Versuche auch nach dieser Richtung hin angestellt. Allerdings mußte hierbei die Anode durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt werden, da anderenfalls das zugesetzte Cr(3) an der Anode sehr schnell zu Chromsäure oxydiert worden wäre. Der Anolyt bestand dabei aus reiner Chromsäure, der Katholyt aus ungefähr 20%iger Chromsäure, der 0,2% Na_2SO_4 zugesetzt wurden. Um diesen SO_4''-Gehalt bei den verschiedenen Versuchen gleich zu halten, wurde das Cr(3) in Gestalt von Chromhydroxyd zugegeben. Die Temperatur betrug 45° C, die Stromstärke 3.5 A. Die Resultate finden sich in Tabelle 2.

Bei Vers. 9 war das abgeschiedene Chrom oxydhaltig, bei 10, 11 und 12 grau und bei 13 und 14 glänzend.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Anolyt Cr(6) vor Elektrolyse g	Anolyt Cr(6) nach Elektrolyse g	Katholyt Cr(6) vor Elektrolyse g	Katholyt Cr(6) nach Elektrolyse g	Katholyt Cr(3) vor Elektrolyse g	Katholyt Cr(3) nach Elektrolyse g	Katholyt Cr(6) Zugabe während Elektrolyse g	Mittleres Verhältnis Cr(6) : Cr(3)	Ah	Stromausbeute % an Cr-metall	Stromausbeute % an Cr(3)
9	3,4	5,4	8,8	6,7	1,0	1,3	0,0	7 : 1	10,5	7,6	4,4
10	2,1	4,9	7,1	8,9	0,7	0,9	5,2	10 : 1	10,0	9,5	4,6
11	2,2	4,8	7,2	11,6	0,4	0,8	7,7	15 : 1	10,5	9,4	5,1
12	1,7	5,4	7,0	11,8	0,3	0,8	8,8	17 : 1	10,0	9,4	7,4
13	2,0	5,5	8,0	14,0	0,3	0,6	11,0	24 : 1	10,5	9,7	5,7
14	2,5	5,2	6,4	10,4	0,0	0,5	10,4	30 : 1	10,2	8,46	6,9

Ein die Ausbeute an Metall steigender Einfluß des Cr(3) ist aus diesen Versuchen nicht zu erkennen.

Zusammenfassung.

1. Bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen von Chromsäure ist die anodische Oxydation des an der Kathode entstandenen Cr(3) an Platinanoden kleiner als an Bleianoden. Die Platinanode überzieht sich dabei mit einem Diaphragma.

2. Der für die Reduktion zu Metall verbleibende Stromanteil stimmt nur dann mit der gefundenen Ausbeute an Chrom überein, wenn dieses als nach Cr(6) → Cr entstanden angenommen wird.

3. Eine Steigerung der Ausbeute an Chrom durch steigenden Gehalt an Cr(3) konnte nicht festgestellt werden.

Die Arbeit wurde im Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dreden ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Erich Müller danke ich für die Anregung zu dem Thema und für die mir stets gewährte Hilfe.

Lüttich, Universität, Elektrochemische Abteilung.

(Eingegangen 5. Februar 1929).

ÜBER LACKBILDUNG UND BAUMWOLLEFÄRBUNG.

Von *Emil Baur* und *H. Schnyder*.

Durch das ganze Schrifttum, das sich mit der Entstehung der Färbungen beschäftigt, zieht sich die Frage, ob sich zwischen Adsorbens und Adsorptiv, im Sonderfall: zwischen Faser und Farbstoff, „chemische" Verbindungen bilden. Die Beantwortung der Frage hat sich neuerdings, namentlich durch Erfahrungen über die Verteilung von Säuren zwischen Wolle und Flotte[1]) und von Farbstoffen zwischen Amingarn und Flotte[2]) sehr zugunsten des Auftretens von Verbindungen verschoben. Indessen mußte P. Karrer[3]) in seiner letzten Arbeit einräumen, daß die Entscheidung oft ausgesetzt werden muß, nämlich dann, wenn das verwendete stöchiometrische Erkennungsmittel im Stich läßt.

Im folgenden soll versucht werden, die Erörterung auf eine allgemeinere Grundlage zu stellen. Hierauf fußend, sollen ausgewählte experimentelle Fälle der Verteilung von Farbstoff zwischen Adsorbens und Lösung behandelt werden.

Theorie.

Wenn in einem gegebenen System nach einer chemischen Verbindung gesucht wird, so kann die Aufgabe in zweierlei Weise gemeint sein.

Erstens kann gefragt werden, ob in einer Phase variabler Zusammensetzung ein gewisser Stoff an der Zusammensetzung der Phase teilnimmt. Das Feststellungsverfahren besteht dann in der Analyse der betreffenden Phase (so wird z. B. festgestellt, ob in dem aus Wasser und Eisen aufgebauten System Wasserstoff am Aufbau der Gasphase beteiligt ist). Oft aber geschieht die Kennzeichnung eines Stoffes, als innerhalb einer Phase vorkommend, durch irgendwelche Zustandseigenschaften der Phase. Dann ist sie rein konjektural, und es gibt kein durch Definition festgelegtes Verfahren, nach dem die Auffindung des betreffenden Stoffes zu geschehen hätte (z. B. wenn bewiesen werden soll, daß in der wäßrigen Lösung des Kupfervitriols der Komplex $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ vorkomme).

Zweitens kann gefragt werden, ob in einem gegebenen System diese oder jene Phase konstanter Zusammensetzung vorkommt. Lautet die Antwort bejahend, so ist die betreffende Phase konstanter Zusammensetzung definitionsgemäß eine chemische Verbindung. Hier pflegt man für „chemische Verbindung" synonym auch die Ausdrücke „chemisches Individuum" und „reiner Stoff" zu verwenden. Die Definition des chemischen Individuums lautet nämlich: „Ein chemisches Individuum ist dann gegeben, wenn wir im Phasenkomplex eine Phase vorfinden, deren

[1]) Kurt H. Mayer, Naturwiss. **15**, 129 (1927).
[2]) P. Karrer und W. Wehrli, Ztschr angew. Chem. **39**, 1509 (1926).
[3]) P. Karrer und S. C. Kwong, Helv. **11**, 525 (1928).

Digitized by Google

Zusammensetzung konstant bleibt, während Druck, Temperatur oder die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen zwischen gewissen Grenzen (den Existenzgrenzen des betreffenden „reinen" Stoffes) geändert wird"). Obgleich diese Begriffsbestimmung[1]) erst 1897 von F. Wald formuliert worden ist, so wurde sie doch von allen Chemikern von jeher gehandhabt, seit es eine präparative Chemie der reinen Stoffe gibt. Das Prüfungsverfahren besteht darin, die gefragte Phase aus dem Phasenkomplex abzutrennen (mechanisch, z. B. durch Auslesen) und durch Analyse deren konstante Zusammensetzung zu erweisen. Oft stößt dieses Unternehmen auf technische Schwierigkeiten. Alsdann gibt die Phasenlehre Mittel an die Hand, um aus dem Verhalten des Systems festzustellen, ob und allenfalls welche chemische Individuen im System vorhanden sind. — Bemerken wir, daß in der Waldschen Definition keine Bezugnahme auf Stöchiometrie vorkommt. Dies muß so sein, da die Herstellung der reinen Stoffe sowohl geschichtlich, wie begrifflich der Entdeckung und Aufstellung der stöchiometrischen Gesetze voraufgeht.

Für unser System — wässrige Lösung von Farbstoff und festes Adsorbens — kommt für die Frage nach Verbindungen zwischen Farbstoff und Adsorbens vorzüglich die zweite Definition in Betracht, teils weil man eben gerade wissen will, ob solche Phasen vorkommen, teils auch aus dem methodischen Grunde, weil nur, wenn die Frage so gestellt wird, eine experimentelle Entscheidung meinungsfrei herbeigeführt werden kann.

Wir untersuchen nun, was aus der Verteilungsfunktion des Farbstoffs zwischen Adsorbens und Flotte für das Auftreten von Farbstoff-Adsorbens-Verbindungen geschlossen werden kann. Wir beschränken uns auf integrale Verbindung, schließen also doppelte Umsetzung aus (Ionenaustausch, Basenaustausch), welche die Komponentenzahl des Systems um Eins erhöhen und die Übersicht sehr erschweren würde (aus Punkt wird Linie, aus Linie Fläche usw.), ohne daß das, worauf sich jetzt das Interesse richtet, wesentlich geändert würde. Denken wir das übliche Diagramm, in welchem auf der Ordinate das Gewichtsverhältnis a des Farbstoffs zum Adsorbens in der festen Phase (oder in den festen Phasen) und auf der Abszisse die Konzentration c in der Lösung aufgetragen wird, dann bedeutet ein horizontaler Kurvenast definitionsgemäß, daß eine Farbstoff-Absorbens-Verbindung vorliegt. Das Gewichtsverhälts a dieses Kurvenstücks braucht nicht gerade die wahre Zusammensetzung der Verbindung anzugeben, denn die Verbindung kann das unveränderte Adsorbens allseitig umhüllt und so vom Verkehr mit der Lösung abgeschlossen haben. Auf alle Fälle ist das System im Gebiete des horizontalen Kurvenastes anzusehen als bestehend aus drei Phasen (Verbindung, Lösung, Dampf), stellt sonach ein unvollständiges heterogenes Gleichgewicht dar, da wir drei Komponenten haben (Wasser, Farbstoff, Adsorbens). Nur in einem solchen System bedeutet der horizontale Ast, daß eine der Phasen ein chemisches Individuum sein muß. Besitzt die Verteilungskurve einen vertikalen Ast, so bedeutet derselbe vollständiges heterogenes Gleichgewicht mit vier Phasen: Adsorbens, Verbindung, Lösung, Dampf. Der vertikale Ast ist also auch beweisend für eine Farbstoff-Adsorbens-Verbindung. Entlang des vertikalen Astes steht die Verbindung im Dissoziationsgleichgewicht mit ihren Bestandteilen: Festes Adsorbens und gelöster Farbstoff. Vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes bedeutet der vertikale Ast, daß die wirksame Masse der festen Phasen konstant ist, was die Phasenlehre so ausdrückt, daß jede der festen Phasen in „kompakter" Masse vorkommt (im Gegensatz zu dispers, insbesondere hochdispers).

Man sollte nun meinen, daß im Gegensatz hierzu jedes geneigt gerade oder gekrümmte Kurvenstück beweisend ist für unvollständiges Gleichgewicht mit drei variablen Phasen (feste Lösung, flüssige Lösung, Dampf) und somit für diese Kurvenstücke chemische Verbindung im Sinne von „Phase konstanter Zusammensetzung" abzulehnen sei. Eine feste Phase von variabler Zusammensetzung ist definitionsgemäß als Lösung zu bezeichnen. Nicht macht es hier einen Unterschied, ob das zugehörige Kurvenstück linear oder gekrümmt ist. Es gibt genug Verteilungskurven zwischen zwei Lösungsphasen, die nicht linear sind (z. B. Verteilung von KCl zwischen Wasser und Amylalkohol[1])). Auch gehört eine solche Linearität keineswegs zur Definition der Lösung. Nötig ist aber, um die Aussage „hier ist feste Lösung" auf Grund der Verteilungsfunktion zu erhärten, eine Feststellung darüber, daß der Farbstoff die feste Phase wirklich durchdrungen (durchgefärbt) hat. Ist dies nicht der Fall und ist auch chemische Verbindung als disperse Randphase ausgeschlossen, so gehört das Adsorbens gar nicht zum Bestand des Systems: Es ist nur Wandung. Das System hat dann nur zwei Bestandteile und zwei Phasen: Flüssige Lösung und Dampf. Der beobachtete Vorgang spielt sich innerhalb der Lösung ab: Er ist eine Oberflächenverdichtung oder Adsorption im strengen Wortsinn. Nicht aber kann man aus der Form der Verteilungskurve — ob linear oder gekrümmt — eine Diagnose zwischen Adsorption und Lösung herleiten. Der eine Vorgang wie der andere ist mit beiden Kurvenformen verträglich. Die Unterscheidung kann erst die (analytische) Untersuchung der festen Phase für sich bringen.

[1]) Vgl. W. Ostwald, Faraday-Lecture, Journ.-Chem. Soc. **85**, 506 (1904): Referat: E. Baur, Naturwiss. Rdschau **19**, Nr. 35 (1904).

[1]) Wossnessensky, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 405 (1925).

Digitized by Google

Nun ist aber — Zugehörigkeit des Adsorbens zum chemischen System vorausgesetzt — die Entscheidung für feste Lösung auf den geneigten Kurvenstücken voreilig. Auch hier können vier Phasen nebeneinander bestehen. Es muß nur eine von ihnen hochdispers sein. Dann gewinnt das System eine neue Freiheit: Es gehören dann im Drei-Komponenten-System alle vier Phasen zum einfach unvollständigen Gleichgewicht. Die disperse Phase, die „Adsorptionsverbindung", befindet sich entlang der geneigten (linearen oder gekrümmten) Kurvenstücke im Dissoziationsgleichgewicht mit ihren Bestandteilen; vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes ist die aktive Masse der dispersen Phase hier nicht mehr konstant. Wir gelangen zu der alten Bertholletschen Form des Massenwirkungsgesetzes, in der die aktive Masse einer festen Phase als abhängig von ihrer verhältnismäßigen Masse angesetzt wurde.

Angenommen die aktive Masse der Verbindung sei zu messen durch die Verhältniszahl a (Gramme Farbstoff auf Gramme Adsorbens), die als Flächenkonzentration der dispersen Phase gedeutet werden kann, und die aktive Masse des Adsorbens sei konstant, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{a}{c} = \text{konst.}^{1})$$

Wächst die aktive Masse der dispersen Phase schneller als ihre Konzentration, so hat man diese in höherer Potenz einzuführen und erhält:

$$\frac{a^n}{c} = \text{konst.}$$

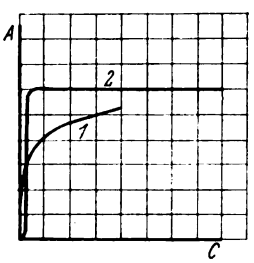


Fig. 1.

Die erste Formel stellt die sog. Henry-Verteilung, die zweite die Freundlich-Verteilung dar. Die erste Beziehung gilt als charakteristisch für Lösung, die zweite für ein „Haften an der Phasengrenzfläche". Wir sehen nun aber, daß beide Beziehungen ebensowohl in Übereinstimmung sind mit chemischer Verbindung in Gestalt einer hochdispersen Phase von konstanter Zusammensetzung, so daß weder eine geneigt gerade, noch eine gekrümmte Gestalt der Verteilungskurve für sich allein hinreicht, um eine Entscheidung für das eine oder das andere herbeizuführen.

Jedoch mag im Falle der Freundlich-Verteilung ein Umstand von vornherein für die Verbindung in unserem Sinn sprechen. Wenn das a mit einer höheren Potenz in die Formel eingeht, so heißt dies, daß schon die kleinste Menge der sich bildenden Phase konstanter Zusammensetzung schon fast die volle aktive Masse mitbringt, zu der sie als ihrem Grenzwert hinstrebt, wenn sie kompakt geworden ist. Man hat bei der Freundlich-Verteilung die vertikale Tangente im Scheitel der Kurve nicht verstehen können, wenn der zugehörige Verteilungsvorgang als Adsorption im strengen Wortsinn (Grenzflächenverdichtung) angesehen wird, da die thermodynamische (wie natürlich auch die statistische) Theorie dieses Vorganges im Grenzfall hoher Verdünnung zu der Beziehung:

$$\frac{C_0}{C_i} = e^{\frac{A}{RT}} \quad \text{oder} \quad RT \log \frac{C_0}{C_i} = A$$

führt[1]), übereinstimmend mit der Henry-Verteilung (c_0 = Konzentration im Adsorptionsraum, entspricht der adsorbierten Menge a; c_i = Konzentration im Innern der Lösung, entspricht der Lösungskonzentration $c \cdot - A$ = Adsorptionsenergie). Die Erklärung ist, daß die Freundlich-Verteilung (Kurve 1 auf Figur 1) als Entartung der Stufenkurve (Kurve 2 auf Figur 1), die für das vollständige heterogene Gleichgewicht mit kompakten festen Phasen gilt, aufzufassen ist. Man muß nur beachten, daß auf der Figur 1 das Dissoziationsintervall (der Schwellenwert) zu verschwinden scheint, wenn es unter die Grenze der analytischen Bestimmbarkeit herabsinkt.

Um die wahre Adsorption von der an festen Punkten der Phasengrenze sitzenden Verbindungsphase zu unterscheiden, gibt es nur ein grundsätzlich gültiges Verfahren. Man muß feststellen, ob das Adsorbierte in der Oberfläche gleitet (vgl. Benzophenon an Glas[2])) oder ob es lokal festsitzt (als „Adsorptionsverbindung"). Ebenso, um wahre feste Lösung von der Durchsetzung des Adsorbens mit der kolloiddispersen Verbindungsphase zu unterscheiden, muß man feststellen, ob Diffusion (oder osmotischer Druck) vorhanden ist oder fehlt. Das letztere wird man sofort aussagen dürfen, wenn eine Färbung Eigendichroismus, herrührend von regelmäßiger räumlicher Anordnung einer Dispersion, aufweist[3]).

---

[1]) Wir können schreiben:
Akt. Masse des gelösten Farbstoffs mal akt. Masse des Adsorbens = Konst. mal akt. Masse der Verbindung. Angenommen, die akt. Masse des Adsorbens sei konstant, die akt. Masse der Verbindung werde gemessen durch x/m (Gramme Farbstoff auf ein Gramm Adsorbens) und die akt. Masse des gelösten Farbstoffs sei seine Lösungskonzentration c, so folgt $x = k \cdot c.m.$, wo k die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist. Das Bestehen einer solchen Gesetzmäßigkeit sagt nichts aus über Reaktion in homogener Lösungsphase. Daher kann man aus dieser Beziehung — wo sie aufgefunden wird — nicht etwa ein Molargewicht, z. B. von m, berechnen, wie von K. Heß und Mitarbeitern (Ann. d. Chem. **435**, 1, (1923) versucht worden ist. Vgl. E. Baur, Kolloidztschr. **36**, 257 (1925).

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Bd. 7. Leipzig (1928).

[2]) M. Volmer & G. Adhikari, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 46 (1926).

[3]) Alb. Frey, Jahrb. f. wiss. Bot. **47**. 608 (1927).

Digitized by Google

In der Praxis muß man an die Stelle dieser Fundamentalmethoden wohl so gut wie immer eine Betrachtung über das setzen müssen, was dem Fall angemessen ist. Diese Gründe wird man immer aus der chemischen Sachlage schöpfen. Ist das Adsorbens notorisch sauer (Anionen liefernd), der Farbstoff notorisch basisch (Kationen bildend) so wird man die Ursache einer eintretenden Färbung ohne alles Zögern eben in der Salzbildung suchen usf.

Namentlich aber werden wir folgendes ausmachen dürfen. Wenn eine Verteilungskurve wagrechte oder senkrechte (oder fast senkrechte) Kurvenstücke enthält, so muß man diese definitionsgemäß auf Verbindung in Phase zurückführen. Sind diese Kurvenäste durch schiefe oder gekrümmte Kurvenstücke verbunden, so wird man sie im Zusammenhang mit jenen betrachten, d. h. man muß dann auch diese Kurvenäste auf Verbindung in Phase beziehen, nur eben in disperser, bis herab zu lückenreicher, monomolekularer Schicht.

Vorwurf der Untersuchung.

Von diesem Standpunkte aus haben wir nach Fällen gesucht, wo jene senkrechten und wagrechten Kurvenstücke am ehesten zu erwarten waren.

Die Stufenkurve mit Schwelle ist von Walker und Appleyard[1]) bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch festes Diphenylamin beobachtet worden, doch ohne Verfolgung des horizontalen Astes. Der Schwellenwert allein bei der Aufnahme von Alizarin-Natrium durch Eisenoxyd von W. Biltz[2]), ebenso von Pelet-Jolivet[3]), bei der Aufnahme von Pikrinsäure durch β-Naphthol. Wir haben dies letztere Beispiel näher untersucht und den vertikalen und auch den horizontalen Ast gefunden

Denselben Kurventypus hofften wir zu finden bei Farblacken, hergestellt durch Einwirkung von Farbstofflösungen auf Beizen. Unter „Beize" verstehen wir tannierte Hydrogele der Oxyde, z. B. von Aluminium, Chrom, Kupfer u. a. Der vertikale Ast ist in diesem Fall zwar nicht ganz rein herausgekommen, immerhin wohl erkennbar. Er fällt nämlich mit der Null-Ordinate zusammen, d. h. der Schwellenwert liegt unterhalb der analytischen Grenze der Bestimmbarkeit. Dies bedeutet: Der Lack ist außerordentlich schwer löslich, wahrscheinlich viel schwerer löslich, als das durch Fällen von (neutralisierter) Gerbstofflösung durch basischen Farbstoff erhältliche Farbstofftannat für sich wäre. Die Beschwerung mit dem Hydrogel macht das Farbstofftannat unlöslicher; die Verankerung desselben an dem Hydrogelgerüst erhöht seine Beständigkeit. Hierin besteht offenbar der anscheinende und öfters betonte Unterschied der „Adsorptionsverbindung" von der „gewöhnlichen" Verbindung[1]).

Der horizontale Ast ist von früheren Untersuchern mehrfach erhalten worden, z. B. in Verbindung mit linearem Anstieg bei der Aufnahme von Natriumhydroxyd durch Zellulose (Watte) durch W. Vieweg[2]). Die erhaltene Verteilungskurve war treppenförmig mit zwei übereinanderliegenden horizontalen Ästen, entsprechend der Bildung von zwei Natrium-Zellulose-Verbindungen. Vor kurzem ist die aus linear ansteigendem und horizontalem Ast zusammengesetzte Verteilungskurve von K. Braß[3]) bei der Aufnahme von Phenolen (Phenol, Brenzkatechin, Pyrogallol) erhalten worden. Pelet-Jolivet[4]) erwähnt nach Versuchen von P. Dutoit den horizontalen Ast bei der Färbung von alaun-gebeizter Wolle mit Kristallponceau.

Wir haben den horizontalen Kurvenast bei unseren Farblacken vielfach erhalten. In der Erwägung, daß P. Karrers Amingarn den Effekt ebenfalls erwarten lasse, da doch offensichtlich mit sauren Farbstoffen Salzbildung eintritt, so haben wir auch die Verteilung zwischen Amingarn und sauren Farbstoffen untersucht. Wirklich kommt die „Sättigung" auch hier heraus.

Zum Vergleich haben wir ferner entsprechende Verteilungskurven mit immunisierter, merzerisierter und gewöhnlicher Baumwolle vorgenommen. Allenthalben treten linear ansteigende, gekrümmte und horizontale Kurvenäste in mannigfaltiger Kombination auf. Ihre verwickelte Gestaltung schließt es aus, sie einer einfachen Formel zu unterwerfen (etwa derjenigen Freundlichs, und natürlich noch viel weniger derjenigen Langmuirs). Um so mehr aber sind sie beweisend für das Vorherrschen, wenn nicht für die Alleinherrschaft chemischer Verbindung zwischen Farbstoff und Substrat in dem in dieser Abhandlung festgehaltenen Sinne.

Versuche.

1. β-Naphthol und Pikrinsäure.

Abgemessene Mengen von β-Naphtol (gemahlen, gesiebt) und Pikrinsäurelösung rotieren in verschlossenen Flaschen über Kopf im Thermostaten während 48 Stunden. Gleichgewicht wird nach 24 Stunden erreicht. Die Löslichkeit des β-Naphthols bei 25° in reinem Wasser ergab sich zu 0,567 g/L. In Pikrinsäure von 33,75 Millimol/L. Gehalt erhöht sich die Löslichkeit des Naphthols auf 0,628 g/L. Im Verteilungsversuch wird die übrige Pikrinsäure in abfiltrierter Probe mit Barytwasser titriert (Phenolpthalein als Indi-

[1]) Journ. Chem. Soc. **69**, 1334 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4143 (1905).
[3]) Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden S. 199 (1910).

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 320, Leipzig (1922).
[2]) Ber d. d. chem. Ges. **40**, 3876 (1907).
[3]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 983 (1927).
[4]) Theorie des Färbeprozesses, S. 213 Dresden (1910).

Digitized by Google

kator). Die Messungen sind enthalten in Tabelle 1 und Figur 2.

Tabelle 1.

β-Naphthol und Pikrinsäure (Figur 2).

12°		25°		34,6°	
a Millimole Pikrinsäure auf 1 Millimol β-Naphthol	c Millimole Pikrinsäure im Liter	a Millimole Pikrinsäure auf 1 Millimol β-Naphthol	c Millimole Pikrinsäure im Liter	a Millimole Pikrinsäure auf 1 Millimol β-Naphthol	c Millimole Pikrinsäure im Liter
0,0	6,75	0,0	6,75	0,0	7,5
0,0	9,00	0,0	9,00	0,0	9,0
0,15	9,75	0,15	9,75	0,15	9,75
0,375	9,75	0,35	10,0	0,375	9,75
0,575	10,0	0,575	10,0	0,60	9,75
0,70	11,0	0,70	11,0	0,65	11,5
0,525	15,0	0,73	12,5	0,60	14,3
0,425	18,0	0,65	16,0	0,525	17,8
		0,63	18,5		

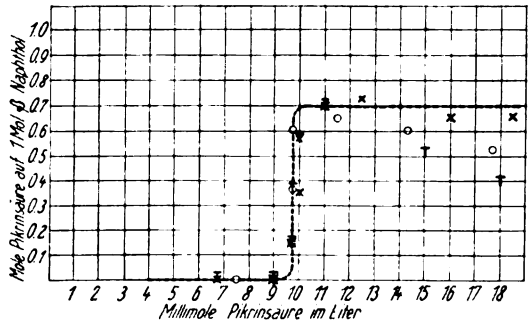


Fig. 2.

Auf Figur 2 tritt die Stufenkurve scharf in Erscheinung. Der teilweise Rückgang bei den hohen Pikrinsäuregehalten erklärt sich aus der Umkrustung, die um so schneller eintritt, von je höheren Ausgangsgehalten man ausgeht. Würde keine Umkrustung stattfinden, so müßte der obere horizontale Ast bei der Ordinate 1,0 liegen. Der vertikale Ast sollte nach den Temperaturen in drei parallele Zweige auseinandertreten. Der Temperaturkoeffizient ist zu klein, um das Auseinandertreten sichtbar werden zu lassen.

2. Lacke.

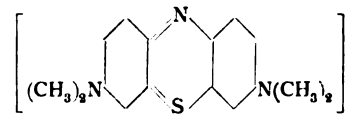
Zur Herstellung der Beizen wurden die aus Lösungen der Sulfate des Aluminiums, des Chroms und des Kupfers je nach Fall mit Ammoniak oder Natronlauge gefällten Hydroxyde nach genügendem Auswaschen (durch Dekantieren und Absaugen) mit Lösungen von Tannin versetzt (Acidum tannicum pro Analysi Merck), wieder durch Dekantieren ausgewaschen und abgesaugt. Die so gewonnene Paste wird verschlossen aufbewahrt und zu den Versuchen verwendet. Von jeder Paste wird der Wassergehalt bestimmt. Eine Antimonbeize wird durch Fällen von Brechweinstein mit Tannin hergestellt. Die Beize wird ausgewaschen, abgesaugt und verwendet, wie oben.

Abgewogene Mengen der Pasten werden mit Farbstofflösungen vermischt und in verschlossenen Flaschen unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur 2 bis 3 Tage stehengelassen. Es hat sich gezeigt, daß der Thermostat und dauerndes Umschütteln entbehrlich ist. Diese Behandlungsart gilt auch für die Garne weiter unten. Häufige Kontrollen zeigten, daß das Gleichgewicht nach 24 Stunden — aber nicht viel früher — immer gangfrei erreicht ist.

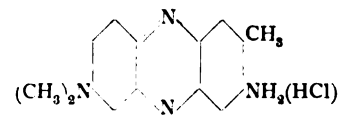
Zur Bestimmung der Verteilung werden die Lösungen colorimetrisch bestimmt. Diese Methode ist weit leistungsfähiger als die Titration mit Titantrichlorid (wo diese anwendbar wäre). Es wurde mit dem vortrefflichen Eintauch-kolorimeter von Leitz (nach Bürker) gearbeitet.

Als Farbstoffe kamen folgende Präparate zur Verwendung (Auswahl nach Bestimmbarkeit, echter Lösung, Reinheit usw.):

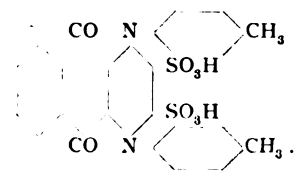
1. Methylenblau B Extra (von Kahlbaum, chlorzinkfrei) einbasisch.



2. Toluylenrot (Neutralrot von Schuchardt) kann zweibasisch sein, da das methylierte Stickstoffatom auch basische Eigenschaften haben dürfte.



3. Alizarindirektgrün (von Kahlbaum). Zweisäurig. Molargewicht 546.



In den folgenden Tabellen 2, 3, 4 bedeutet a: Milligramme Farbstoff gebunden von 1 g Beize (auf Trockengewicht bezogen); c: Milligramme Farbstoff im Liter im Gleichgewicht mit a. Wo in der Tabelle (gilt auch für alle folgenden Tabellen) das Zeichen < steht, bedeutet es, daß die Flotte vollständig farblos ist. Die dahinterstehende Zahl ist die untere Grenze der Konzentration, die im Kolorimeter gerade noch merklich wird.

(Tabelle 2 siehe nächste Seite.)

Die Beize Al-Tannin I (hergestellt aus 100 g Al-Sulfat + 10 g Tannin) ist schwächer tanniert, die Beize Al-Tannin II stärker (hergestellt aus 100 g Al-Sulfat + 100 g Tannin). Man sieht, daß die Bindung des basischen Farbstoffs mit dem Gerbsäuregehalt der Beize zunimmt. Die Farbstoffbindung erreicht bei der Kupfer- und Al-Tannin II-Beize sehr hohe Werte (bis zu 0,8 g Farbstoff

Digitized by Google

Tabelle 2. Methylenblaulacke (Figur 3).

Gefällte Tonerde		Al-Tanninbeize I		Al-Tanninbeize II		Cr-Tanninbeize		Cu-Tanninbeize		Sb-Tanninbeize	
a	c	a	c	a	c	a	c	a	c	a	c
0,2	2	9,4	< 0,08	36	< 0,08	159	< 0,08	182	< 0,08	253	< 0,08
0,7	50	21	< 0,08	71	1,0	190	1,2	329	0,8	316	2,0
3,2	51	31	< 0,08	107	2,0	234	9,6	395	2,4	374	5,0
4,0	64	37	1.0	143	6,4	252	42	460	6,4	442	25
5,6	72	41	2,6	172	32	265	115	526	12	482	354
7,2	80	46	4,0	206	42	284	376	591	27	527	624
7,2	98	51	6,8	237	66			656	42	520	1650
7,8	112	81	86	258	138			672	1560		
7,8	130	91	232	278	224			738	2010		
11	291	110	350	298	300			812	2600		
19	420	140	664	333	488			810	3380		
23	575	139	1340	346	784						
29	720	149	2220	360	1080						
35	860			364	1430						
41	1190										
44	1530										
51	2400										

auf 1 g Beize). Mit der Cu- und Sb-Beize werden Sättigungswerte erreicht. Zwei Punkte der Cu-Kurve fallen stark heraus. Wir müssen es dahingestellt sein lassen, ob Fehlbestimmungen (etwa wegen Umkrustung und daher verhinderter Gleichgewichtseinstellung) vorliegt, oder ob die Kurve wirklich vielleicht treppenförmig sein sollte. Bei den Al- und Cr-Beizen setzt sich an den praktisch senkrechten Ast entlang der Null-Ordinate ein linear mäßig ansteigender. Der Vergleich mit der Al-Kurve (ohne Tannin) macht es ziemlich offensichtlich, daß dieser lineare Ast einem anderen Vorgang angehört, nämlich der Farbstoffaufnahme durch die — man kann sagen — saure Funktion der Tonerde (bez. des Chromoxyds). Ohne diese Überlagerung würde man auf den Al- und Cr-Tannin-Kurven zweifellos auch Sättigungswerte (horizontale Kurvenäste) erhalten haben. Die bedeutende Ausdehnung des vom Tannin abhängigen, wohl so gut wie senkrechten Kurvenstückes und der dann folgende schnelle Übergang in den wagrechten Teil ist ganz offenbar anzusehen als verursacht von der chemischen Bindung (Salzbildung) zwischen Gerbsäure-Anion und Farbstoff-Kation.

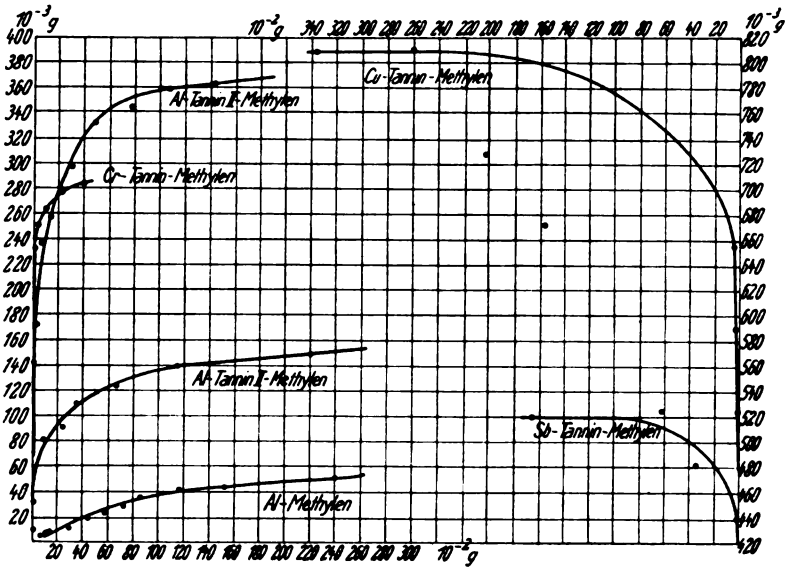


Fig. 3.

Die mit dem basischen Farbstoff Toluylenrot erzeugten Lacke sind ebenfalls sehr beständig. Mit der Cu-Tanninbeize steigt die Farbstoffbindung auf 0,5 g an 1 g Beize. Der Anstieg der Kurven ist ebenso steil wie mit Methylenblau. Aber wir bekommen hier keine Sättigungsäste; vielmehr schließt sich an den praktisch senkrechten ein linear ansteigender Ast. Man kann kaum zweifeln, daß dieser Ast durch die Überlagerung eines

Tabelle 3.
Toluylenrotlacke (Figur 4).

Al-Tanninbeize		Cr-Tanninbeize		Sb-Tanninbeize		Cu-Tanninbeize	
a	c	a	c	a	c	a	c
15	< 0.2	150	< 0,2	230	< 0,2	200	< 0,2
18	1,0	167	1,0	275	0,4	229	0,4
37	1,8	200	2,0	300	0,8	250	0,6
73	7,0	232	14	350	5,0	276	1,0
105	30	256	114	374	9,4	325	3,6
140	42	274	285	428	140	349	8,2
166	96	297	400	445	800	364	10
187	171					433	65
202	280					475	360
205	450					502	880
212	600					529	1420
238	650						
262	900						
277	1190						
317	1360						
338	1620						
367	1840						

Digitized by Google

zweiten Vorganges hervorgebracht wird, der von dem ersten — der Salzbildung zwischen Tannin und Farbstoff — unabhängig sein dürfte. Vielleicht handelt es sich entlang dem senkrechten Ast

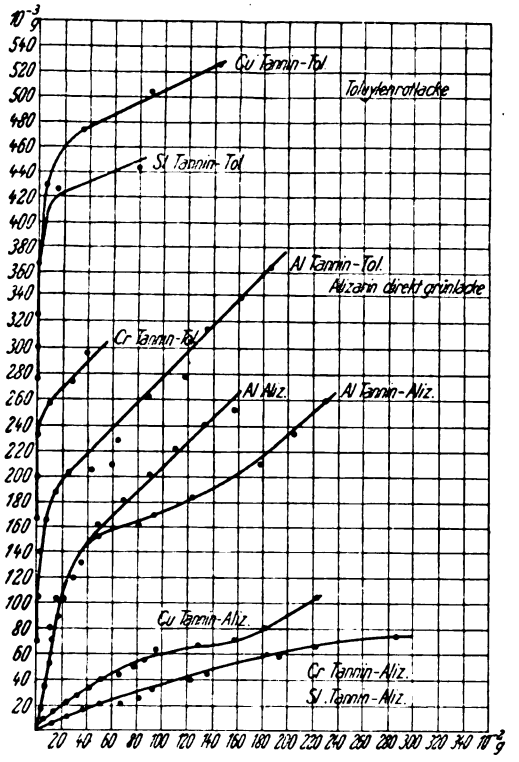


Fig. 4.

und entlang dem schräg ansteigenden Ast um die stufenweise Absättigung der zwei Wertigkeiten des zweiwertigen Farbstoff-Kations, oder um die stufenweise Absättigung der zwei Säurefunktionen der Gerbsäure. Jedenfalls spricht auch dieser lineare Kurventeil für Bildung eines chemischen Individuums (heterogenes Dissoziationsgleichgewicht mit einer festen Phase variabler aktiver Masse).

Tabelle 4.

Alizarindirektgrünlacke (Figur 4).

Al-Hydroxyd		Al-Tanninbeize		Cu-Tanninbeize		Cr-Tanninbeize	
a	c	a	c	a	c	a	c
4,4	19	10	2	3,4	9	1,8	36
8,4	24	17	5	5,0	25	2,6	64
18	37	33	14	9,4	57	5,0	132
37	65	72	42	16	150	11	250
55	108	82	126	22	245	16	384
74	134	107	185	29	342	21	518
91	184	125	294	36	432	22	688
107	234	140	378	41	546	26	828
122	300	156	480	45	676	33	940
135	375	165	800	51	780	40	1240
153	416	171	950	57	876	44	1375
164	500	185	1260	65	960	56	1620
183	720	212	1840	67	1296	58	1960
205	910	238	2070	72	1600	67	2240
224	1120	261	2320	81	1845	74	2900
242	1350			105	2250		
256	1600						

Im Gegensatz zu Tabelle 2 und 3 betrifft Tabelle 4 die Einwirkung eines sauren Farbstoffs auf die Beizen. Die Kurve der Sb-Tannin-Beize, die in der Figur 4 nicht mit eingezeichnet ist, verläuft ganz gleich wie diejenige der Cr-Tannin-Beize. Der Unterschied gegenüber dem basischen Farbstoff springt in die Augen. Für die Cu-, Cr-, Sb-Beizen ist bei kleinen Lösungskonzentrationen die Farbstoffaufnahme für den sauren Farbstoff beiläufig 100 mal schwächer. Es ist sehr wohl möglich, daß es sich hier um echte Adsorption (Grenzflächenverdichtung) handelt. Die Kleinheit des Effektes, die gestreckte Form der Kurve, die Linearität der Kurve am Anfang, namentlich bei Sb und Cr, die nahe Gleichheit des Effektes für verschiedene Adsorbenzien, namentlich bei Sb und Cr, — all dies spricht für die rein „physikalische" Art des Effektes. Nicht so bei der Al-Beize und der Al-Tannin-Beize. Hier scheint die basische Funktion des Al-Hydroxyds gegenüber dem sauren Farbstoff zur Geltung zu kommen und eine Kurvenform hervorzubringen, die mit derjenigen des tannierten Al-Hydroxydes gegenüber dem basischen Farbstoff übereinkommt. Nur ist der Effekt bei kleiner Konzentration etwa 10 mal schwächer. Durch Tannieren wird der Basen Funktion des Al-Hydroxyds entgegengewirkt; daher sehen wir die Kurve Al-Tannin-Aliz. charakteristisch zurückbleiben hinter der Kurve Al-Aliz. Die beiden durch ihre Neigung wohl unterschiedenen, nahe linearen Äste dürfen wir vielleicht auch hier auf die zwei Säurefunktionen des zweiwertigen Farbstoff-Anions zurückbeziehen.

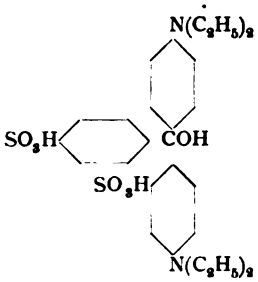
3. Amingarn mit sauren Farbstoffen.

Wir hatten zwei Sorten Amingarn, Amingarn I und Amingarn II, die wir der Güte von Herrn Prof. P. Karrer verdanken. Die Garne waren pyridiniertes Immungarn. Durch die Pyridinierung gewinnen diese Garne die Fähigkeit, saure Farbstoffe aufzuziehen, ohne indessen die Fähigkeit, basische Farbstoffe aufzuziehen, die das Immungarn — wie auch die unpräparierte Baumwolle — besitzt, ganz einzubüßen. Es ergab sich die Aufgabe, das Verhalten des Amingarns gegen saure mit dem gegen basische Farbstoffe zu vergleichen, und ferner, dieses letztere Verhalten mit dem des Immungarns usw. gegen basische Farbstoffe zu vergleichen. Tabelle 5 enthält zunächst die Messungen: Amingarn—Saure Farbstoffe. Bezeichnungen: a = aufgezogene Menge Farbstoff in Milligrammen auf 1 g Amingarn; c = Lösungskonzentration in Milligrammen Farbstoff im Liter. Als Farbstoffe wurden gewählt:

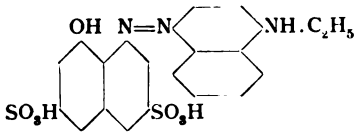
1. Alizarindirektgrün, wie oben.

2. Xylenblau V. S. (von Sandoz). Zweisäurig. Molargewicht 561.

Digitized by Google



3. Lanazylviolett B (Casella), zweisäurig. Molargewicht 501.



Die Lösungen waren gepuffert. Es wurden die Vorratslösungen der Farbstoffe angesetzt mit 5,18 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + 10,85 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ im Liter. Das gleiche gilt auch für die anderen Garne (unter 4). Die Pufferung ist wichtig, um Farbtonänderungen, welche die kolorimetrische Bestimmung stören, auszuschalten. Auch gehört konstantes p_H zur Definition des Gleichgewichtes.

Tabelle 5.

Amingarn mit sauren Farbstoffen (Figur 5).

Amingarn II Alizarindirektgrün		Amingarn I Xylenblau		Amingarn I Lanazylviolett	
a	c	a	c	a	c
120	< 2	1,6	< 0,2	20	< 0,2
130	< 2	2,0	< 0,2	30	< 0,2
139	10	3,8	1,6	36	32
150	104	5,7	2,8	44	60
165	153	9	11	45	150
165	346	18	20	48	220
182	1180	44	164	53	272
198	2024	72	280	54	360
202	2976	87	630	55	450
		100	1000	56	1440
		120	1800	55	2650
		120	2800		
		100	4000		

Figur 5 zeigt auf den Kurven für Xylenblau und Lanazylviolett schlagend den gesuchten horizontalen Ast, auf der Kurve für Alizarindirektgrün ist er zwar nicht ganz, aber fast so gut wie horizontal. In Verbindung mit dem praktisch senkrechten Ast auf der Null-Ordinate (mindestens für das Grün und das Violett) ist der Schluß aus der Kurvenform auf Verbindung so gut wie zwingend. Die beiden Sättigungsäste für Amingarn II sollten, wenn der Farbstoffgehalt des Garns in molaren Einheiten ausgedrückt wird, nahe zusammenfallen (da die Mol.-Gew. sich verhalten wie 561 : 546). Daß die Sättigungswerte sich tatsächlich etwa wie 2 : 3 verhalten, muß man auf zufällige Behinderung der Umsetzung im heterogenen System (Umkrustung, Verstopfung) zurückführen.

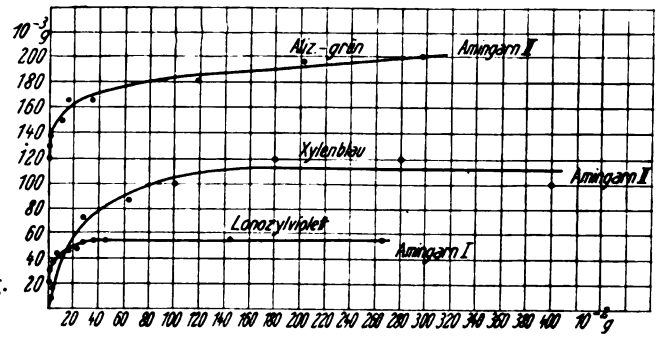


Fig. 5.

4. Baumwollgarne mit basischen Farbstoffen.

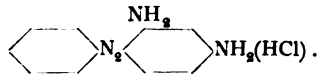
Es kamen folgende Garne zur Verwendung:

1. Immungarn von der Chem. Fabrik vorm. Sandoz-Basel. Mit Toluolsulfochlorid veresterte, merzerisierte Baumwolle (nach Horn D.R.P. 396926).
2. Amingarn. Oben beschrieben.
3. Merzerisiertes Baumwollgarn (käuflich).
4. Gewöhnliches Baumwollgarn.

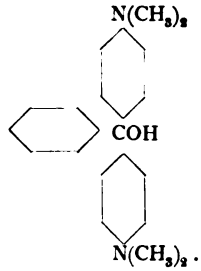
Das merzerisierte und gewöhnliche Baumwollgarn wurde vor Gebrauch geseift, ausgewaschen, getrocknet. Die Wägungen beziehen sich auf lufttrockenes Garn. Zum Färbeversuch wurden die Garne in kleine Stücke zerschnitten. Die Farbstofflösungen waren gepuffert (siehe unter 3).

Als basische Farbstoffe wurden gewählt:

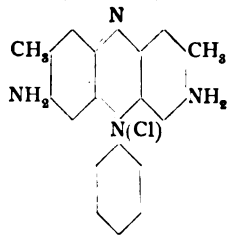
1. Methylenblau. Oben beschrieben.
2. Chrysoidin Extra. Kahlbaum.



3. Malachitgrün (käuflich).



4. Tolusafranin (käuflich).



Die Tabellen 6, 7, 8 (a und c in Milligrammen wie früher) und die zugehörigen Figuren 6, 7, 8 enthalten die Messungen.

Digitized by Google

Tabelle 6.

Garne mit Methylenblau (Figur 6).

Baumwolle		Immungarn		Merzerisierte Baumwolle		Amingarn	
a	c	a	c	a	c	a	c
0,097	0,03	0,094	0,06	0,09	0.1	0,07	0,3
0,485	0,15	0,46	0,4	0,43	0,7	0,30	2,0
0,965	0,35	0,87	1,3	0,88	1,2	0,5	5,0
1,92	0,80	1,4	6,0	1,7	2,8	0,8	11,6
2,87	1,26	2,1	18	2,5	5,0	1,0	29,6
3,8	2,0	2,5	25	3,1	8,8	1,8	82
4,7	2,8	4,2	58	3,4	16,5	2.6	174
7,3	27	6.8	132	4,2	58	2,7	273
11,2	88	8,4	216	5,0	150	3,2	368
11,4	186	9,2	308	5,6	344	3.5	465
12	280	9,0	410	5,7	443	4,0	550
12	480	9,0	609	6,0	540	4,9	651
11,9	581	9,6	704	6,7	633	5,2	748
		10	800	7,2	728	5,4	846
		12	880	7,0	830	5,5	945
		15	1350	7,0	930	7,0	1930
		20	1800	6,9	1431	8,0	2420
		25	2250			9,0	2910
		31	3180			9,8	3400
		36	3640			9,0	441
		41	4090			8,0	4920
		45	4550				

Tabelle 7.

Garne mit Chrysoidin und Malachitgrün (Figur 7).

Chrysoidin				Malachitgrün	
Baumwolle		Immungarn		Immungarn	
a	c	a	c	a	c
0,9	0,8	0,9	0,8	0,25	< 0,15
1,8	1,8	1,8	2,0	0,50	< 0,15
2,8	2,9	2,7	3,0	1,0	< 0,15
3,4	6,1	3,5	4,8	1,5	0,3
4,2	18	4,4	6,0	1,7	0,4
12,8	74	5,0	9,6	1,9	0,6
21	188	5,3	17	2,1	1,1
31	288	6,1	19	2,4	1,5
40	400	15	48	2,6	1,7
50	500	24	96	2,8	2,3
58	620	26	144	3,0	2,8
64	760	32	180	3,5	5,2
64	960	36	240	6,2	18,4
		42	280	9,1	29
		48	320	19	60
		54	360	37	130
		56	440	73	270
		64	560	85	650
		76	640	96	1040
		84	760	100	1500
		88	920	99	2010
		88	1120	102	2480
		92	1280	96	3040
		92	1480		

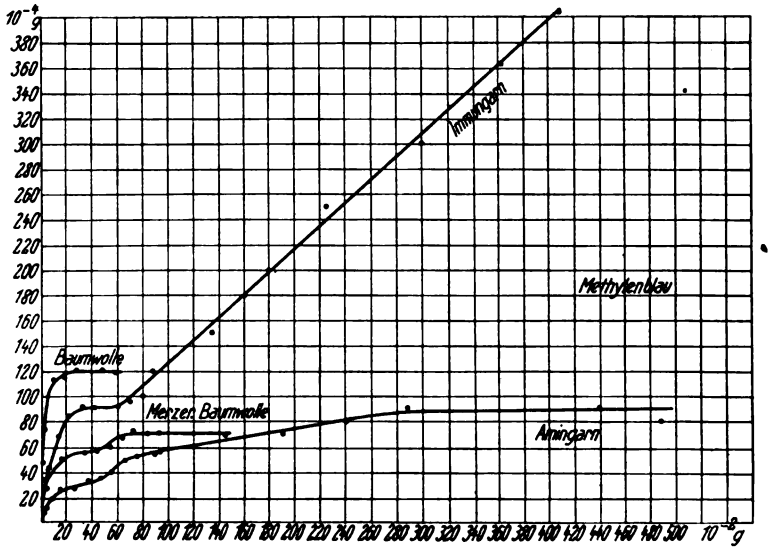


Fig. 6.

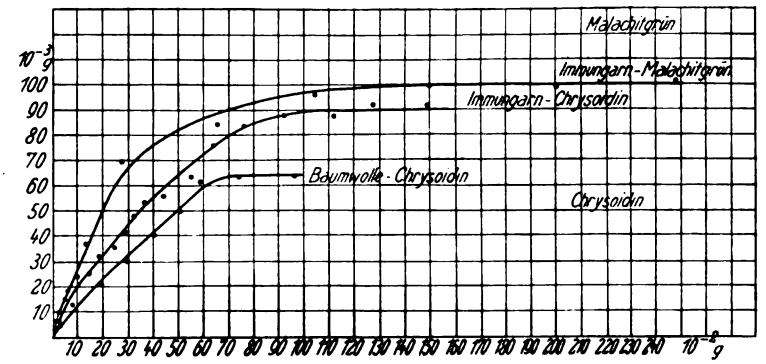


Fig. 7.

Tabelle 8.

Garne mit Safranin (Figur 8).

Baumwolle		Merzerisierte Baumwolle		Immungarn	
a	c	a	c	a	c
0,2	0,3	0,2	0,6	0,2	0,65
0,4	0,6	0,4	1,3	0,3	1,8
0,9	1,1	0,7	2,6	0,6	4,2
1,3	1,8	1,1	3,9	0,8	6,8
1,7	2,8	1,5	5,4	1,0	10
2,1	4,0	1,7	8,3	1,3	13
2,5	5,4	2,0	10,2	1,4	16
3,2	8	2,6	14,4	1,9	21
5,9	21	4,2	38,4	3,4	46
7,7	43	5,3	67	3,6	84
9,0	70	6,7	93	3,8	122
10,4	96	8,0	120	4,4	156
16	240	14,4	260	8	320
22	384	19	410	15	450
29	510	24	560	20	600
36	640	28	720	25	750
45	1050	35	1130	38	1130
60	1400	50	1500	50	1500
63	1880	50	2000	63	1880
88	2620	53	2980	66	2340
100	3000			77	2730
				80	3200

Die obere Hälfte der Figur 8 enthält den Anfang der unteren Kurven 10 fach vergrößert. Auf Figur 9 sind zur größeren Übersichtlichkeit die Werte für Immungarn zusammen dargestellt. Überblickt man die Kurven der Figuren 6 bis 9, so gewahrt man eine größere Mannigfaltigkeit

Digitized by Google

und zum Teil einen verwickelten Bau der Kurven. Vorherrschend ist der Kurventypus mit horizontalem Sättigungsast, welcher zeigt, daß auch hier Verbindungen der Faser mit den basischen Farbstoffen vorliegen. Es muß die saure Natur der Zellulose sein, die sich darin auswirkt. Sie wird durch Merzerisieren, Immunisieren, am meisten durch Amidieren abgestumpft, was an dem Rückgang der Farbstoffaufnahme erkenntlich wird. Merkwürdig ist der lange linear ansteigende Ast des Immungarns mit Methylenblau, auch mit Safranin, der sich an einen kurzen Sättigungsast, der seinerseits schon bei niederen Konzentrationen erreicht wird, anheftet. Es sieht so aus, als ob die Baumwolle zwei Bestandteile enthielte, einen in geringer Menge, vielleicht Intermizellarsubstanz, die sich sogleich an den Farbstoff sättigt, und einen zweiten Bestandteil, der die Hauptmenge ausmacht (die Substanz der kristallinen Mizellen selbst) und den Farbstoff erst nach und nach bindet, so zwar, daß auf weite Erstreckung (namentlich beim Methylenblau) die aktive Masse der Faser-Farbstoff-Verbindung ihrer verhältnismäßigen Menge im Adsorbens proportional bleibt. Dann gilt für das heterogene Dissoziationsgleichgewicht die eingangs erläuterte Massenwirkungsformel:

$$a = K \cdot c$$

oder

$$\frac{x}{m \cdot c} = K,$$

wo m die Menge Adsorbens, x der vom Adsorbens verschluckte Farbstoff, c dessen Lösungskonzentration und K die Dissoziationskonstante ist. Formal ist es natürlich auch möglich, auf feste Lösung zu schließen. Aus dem ganzen Zusammenhang heraus scheint aber chemische Verbindung in Phase natürlicher. Wer feste Lösung diagnostiziert, muß noch nachweisen, daß Diffusion oder eine ihrer Äußerungen vorhanden sei.

Der üblichen sog. „Adsorptionsisotherme" kommen am nächsten die beiden Kurven für gewöhnliche und merzerisierte Baumwolle mit Safranin (auf Figur 8). Sie lassen sich aber nicht durch eine einzige Gleichung von der Form

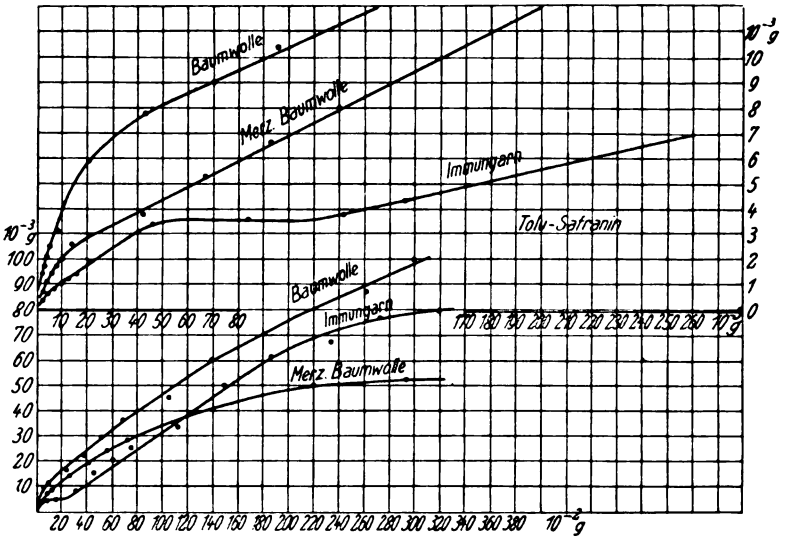


Fig. 8.

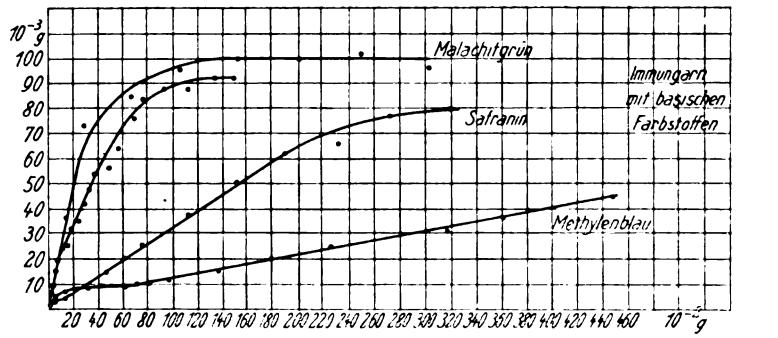


Fig. 9.

$$a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

darstellen. Die aktive Masse der Verbindung ist eben eine verwickeltere Funktion ihrer vorhandenen Menge, schon abgesehen von solchen Komplikationen, die durch Superposition zweier oder mehrerer Reaktionen entstehen können.

Zusammenfassung.

Ein ausfährliches, über sehr weite Bereiche der Konzentration ausgedehntes Studium der Verteilung von sauren und basischen Farbstoffen zwischen Flotte und solchen Farbträgern, wie Beizen und verschiedene Arten von Zellulosefasern, führt zu der Überzeugung, daß die Verteilung wesentlich durch chemische Umsetzung geregelt wird. Die Begründung bedient sich phasentheoretischer Erkennungsmittel.

Zürich, Physikal.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschnle, Februar 1929.

(Eingegangen 18. Februar 1929.)

Digitized by Google

ZUR ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER BENZOESÄURE.

Von *F. Somló.*

In einer vor Jahresfrist in dieser Zeitschrift erschienenen Untersuchung über „Die Elektrolyse der Benzoesäure" von Emil Baur und Emil Müller[1]) wurden einige auffallende Erscheinungen beschrieben, die kathodenseitig auftreten. Es wurde aus dem Katholyten ein bei 187 bis 192° siedendes Öl isoliert, daß mit keinem bekannten Stoff völlig zu identifizieren war, am ehesten aber einem Cyclohexenon, C_6H_8O, nahe zu kommen schien. Das Öl war bei der Elektrolyse der Benzoesäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (stark schwefelsaurer) erhalten worden, schien aber kein Ester zu sein, da es von 30% wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade nicht verseift wurde. Das Öl hatte reduzierende Eigenschaften, mußte also wohl ein hydriertes Benzolderivat sein, es hatte ein niedriges Molargewicht (angeblich 108 nach Gefrierpunktserniedrigung) und eine Elementarzusammensetzung, die recht nahe mit der Formel C_6H_8O übereinstimmte.

Ich habe nun bei der Elektrolyse der Phthalsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (mit Schwefelsäure als Elektrolyt) kathodisch außer der auch von C. Mettler[2]) beschriebenen 3-5-Dihydrophthalsäure noch ein Öl erhalten, dessen Verhalten dem vorerwähnten Öl aus Benzoesäure in seinen Eigenschaften ähnlich war. Mein Öl war nach entsprechender Reinigung durch Fraktionierung ein hydriertes, aber sonst sehr reaktionsträges Derivat, das insbesondere der Verseifung durch wäßrige 30% Kalilauge auf dem Wasserbad widerstand. Allein durch 10% alkoholische Kalilauge ließ sich das Öl doch verseifen. Durch die Verseifungsprodukte konnte es charakterisiert werden als der Äthylester der Δ 3-5-Dihydrophthalsäure, $C_{22}H_{16}O_4$. Die Elementaranalyse und das Molargewicht stimmen auf diese Formel. Ich behalte mir vor, die Darstellung dieses Stoffes, den ich analysenrein gewonnen habe, an anderer Stelle näher zu beschreiben.

Mein Befund bei der Phthalsäure erregte den Verdacht, Emil Müllers aus Benzoesäure erhaltene Fraktion vom Siedepunkt 187 bis 192° möchte einen ähnlichen Ester erhalten haben. Da das Präparat im hiesigen Institut noch vorhanden war, ließ sich die Nachprüfung sofort ausführen. In der Tat ließ sich dieses Öl, genau wie das von mir aus Phthalsäure dargestellte, durch 10% alkoholische Kalilauge sogleich verseifen. Das Produkt der Verseifung erwies sich — nach Ansäuern — als Dihydrobenzoesäure. Dieselbe erscheint als gelbes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl, entsprechend der Beschreibung von A. Eichengrün und A. Einhorn[3]), und erkennbar an ihrem Verhalten gegen Kupfersalzlösung und Ammoniak[1]). Der Schmelzpunkt lag bei 92° (Literaturschmelzpunkt 94°).

Emil Müllers Fraktion ist nicht einheitlich; sie enthält außer diesem Ester, der die Hauptmenge ausmachen dürfte, wahrscheinlich noch Benzoesäure-Äthylester und wohl auch etwas Benzylalkohol, Hydrobenzoin und dergleichen Derivate mit ähnlichem Siedepunkt. Es kann daher aus der Elementaranalyse kein bestimmter Schluß gezogen werden. Auf den Äthylester der Dihydrobenzoesäure, $C_9H_{12}O_2$, stimmen die für Emil Müllers Fraktion 187 bis 192° seiner Zeit mitgeteilten Analysenwerte freilich viel weniger gut, als auf C_6H_8O. Was das Molargewicht anbelangt, so fand ich bei erneuter kryoskopischer Bestimmung des obigen Präparates im Benzol die Werte 125 und 130 (Emil Müller gab 108 an). Diese Werte stimmen zwar nicht auf den reinen Dihydrobenzoesäure-Äthylester (Molargewicht 152), stehen der Charakterisierung des Präparates als hauptsächlich aus diesem Ester bestehend aber auch nicht entgegen, da E. Beckmann[2]) gerade beim Äthylbenzoat bemerkte, daß es in verdünnter benzolischer Lösung die Anomalie zu großer kryoskopischer Effekte (also zu niedrigen Molargewichtes) aufweise.

Sonach ist die Charakterisierung des fraglichen Präparates als C_6H_8O in der Abhandlung von E. Baur und E. Müller als eine wohl irrtümliche abzulehnen. Es handelt sich vielmehr im wesentlichen um den Äthylester der Δ 1-3-Dihydrobenzoesäure, eine Feststellung, die in bezug auf unsere Kenntnisse von der Elektrolyse der Benzoesäure natürlich auch neu ist und des Interesses wert. Die Dihydrobenzoesäure ist seinerzeit von A. Eichengrün und A. Einhorn[3]) erhalten worden aus dem Anhydroecgonindibromid. Dieses liefert zunächst Δ 1-3-Dihydrobenzaldehyd, der zu der entsprechenden Säure sich oxydieren läßt. Ein Äthylester der Dihydrobenzoesäure war bisher nicht beschrieben.

Wenn bei der Elektrolyse der Benzoesäure eine kernhydrierte, mit Wasserdampf flüchtige Säure entsteht, so wird damit auch der andere Befund erschüttert, daß sich nämlich aus dem Kathodengas Benzol abscheiden lasse. Da die Dihydrobenzoesäure mit Wasserdampf flüchtig ist, muß sie auch vom Kathoden-Wasserstoff mitgeführt werden und wird in vorgelegter Nitriersäure eben die in der genannten Abhandlung beschriebenen — übrigens seither im hiesigen Laboratorium nach-

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 98 (1928).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2936 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2886, 2887 (1890).

[1]) Ebenda. 1-3-Dihydrobenzoesäure gibt mit $CuSO_4$ einen grünen Niederschlag, löslich in Ammoniak mit grüner Farbe.
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **2**, 731 (1888).
[3]) a. a. O. 2870.

Digitized by Google

geprüften und als Beobachtung bestätigten — Erscheinungen hervorrufen.

Die Beweisführung, daß bei der kathodischen Reduktion der Benzoesäure Decarboxylierung stattfinde, war von den Autoren außer auf das mutmaßliche C_6H_8O und das mutmaßliche Benzol noch gestützt auf den Nachweis von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd im Kathodengas. Kohlenoxyd ist nur in Spuren vorhanden. Es ist versucht worden, mit dem von P. Schläpfer[1]) geschaffenen Apparat die Menge des Kohlenoxydes zu bestimmen. Die aus 200 cm^3 Kathodengas freigemachte Jodmenge entsprach jedoch nicht mehr als einem Tropfen $^n/_{100}$ Thiosulfat (danach Konzentration des CO im Kathodengas nicht mehr als $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Volumprozent).

In der angezogenen Abhandlung wird nun angenommen, daß das primär gebildete Kohlenoxyd dem Zerfall unterliege und daß das im Kathodengas vorgefundene Kohlendioxyd eben daher stamme. Ich habe auch bei der Elektrolyse der Phthalsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung Kohlendioxyd bekommen, Kohlenoxyd (mit der Blutprobe) aber nicht entdecken können. In nur wäßriger Lösung lieferte die Elektrolyse dagegen keine (oder fast keine) Kohlensäure. Hierdurch stutzig geworden, machte ich Leerversuche mit dem wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Elektrolyten ohne Phthalsäure. Da stellte es sich nun heraus, daß unter gleichen Umständen die alkoholischen Lösungen gleichviel CO_2 abgeben, gleichgültig, ob Phthalsäure anwesend ist oder nicht (z. B. nach 18 Ah 51,6 bzw. 56,2 mg CO_2. Gemessen in einem Kaliapparat, wie für Elementaranalyse gebräuchlich.). Das Kathodengas aus dem rein wäßrigen Elektrolyten gibt nur geringe Trübung mit Barytwasser, immerhin bestimmbare Mengen, die wohl aus dem Wasser ausgetriebene Kohlensäure sind. Setzt man die Elektrolyse des wäßrig-alkoholischen Elektrolyten genügend lange fort, z. B. 30 Stunden, so bleibt schließlich das Gewicht des Kaliapparates konstant, das heißt, die Kohlensäureentwicklung erschöpft sich. Wird nun Phthalsäure eingetragen und weiter elektrolysiert, so wird kein Kohlendioxyd mehr beobachtet. Hiermit ist bewiesen, daß das Kohlendioxyd aus dem Lösungsmittel stammt und nicht aus irgendeinem elektrolytischen Prozeß. Wahrscheinlich ist das Kohlendioxyd im Alkohol gelöst und wird durch den kathodischen Wasserstoff allmählich herausgespült.

Es ist zweifellos, daß auch bei der Elektrolyse der Benzoesäure das dort beobachtete Kohlendioxyd denselben Ursprung hat. Damit bricht das letzte der Beweisstücke zusammen, mit denen Baur und Müller den Nachweis von Decarboxylierung bei der Elektrolyse der Benzoesäure zu führen versucht hatten. Soviel wir heute wissen, kommt dieser Vorgang weder bei der Benzoesäure noch bei der Salicylsäure und Phthalsäure vor. Man muß abwarten, ob er sich vielleicht bei Polyphenolcarbonsäuren verwirklicht finden.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der Eidg. techn. Hochschule, Februar 1929.

(Eingegangen 18. Februar 1929.)

[1]) P. Schläpfer und E. Hofmann. Kritische Untersuchung über die Bestimmung des Kohlenoxyds. Monats-Bull. d. schweiz. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern 1927, Nr. 10 und 12.

EINE VERBESSERUNG AN THERMOSTATEN MIT ELEKTRISCHER HEIZUNG

Von *P. van Campen.*

An einem elektrisch geheizten Thermostaten benutzt man vielfach ein Relais, das von einem schwachen elektrischen Strom gesteuert wird, zum Ein- und Ausschalten des Heizapparates. Bisweilen wird der Heizstrom sofort vom Thermoregulator kurzgeschlossen.

Jedenfalls entstehen Funken an der Berührungsstelle zwischen Quecksilber und Platindraht im Regulator, die die Zuverlässigkeit der ganzen Anordnung erheblich herabsetzen. Man kann zwar mit Alkohol oder Petroleumäther eine Verbesserung erreichen, aber vollkommen fehlerfrei arbeitet die Vorrichtung auf längere Zeit niemals.

Eine Radioröhre hat nun die Möglichkeit eröffnet, eine praktisch funkfreie Betätigung des Relais zu erreichen, welche mehrere Monate hindurch tadellos gearbeitet hat; außerdem hat sich herausgestellt, daß die Temperaturschwankungen mit dieser Vorrichtung sehr viel kleiner sind als mit der üblichen.

Zu diesem Zwecke schaltet man (Figur 1) den Regulator *C* in den Gitterkreis der Verstärkerröhre *B* in der Weise, daß das Gitter ein negatives Potential zur Kathode hat und weniger negativ wird, wenn das Quecksilber mit dem Platindraht in Berührung kommt. Der Anodenstrom der Röhre fließt durch die Windungen des Relais *D*, das so bemessen ist, daß der kleinere Strom (bei negativem Gitterpotential) den Apparat in Ruhe läßt, der größere aber den Heizstrom des Thermostaten unterbricht. Beim Sinken der Temperatur löst sich das Quecksilber vom Platindrahte los, das Gitter bekommt seine negative Ladung wieder und das Relais schließt den Heizstrom.

Beim Verändern des Gitterpotentials handelt es sich um Ströme von etwa 10^{-4} bis 10^{-5} A., d. h. um solche schwachen Ströme, daß die Funkenbildung unsichtbar ist und das Quecksilber mehrere Monate lang vollkommen rein bleibt. Außerdem löst sich diese reine Oberfläche erstaunlich leicht von der Platinspitze, so daß ein sehr geringes Sinken der Temperatur schon genügt, um die

Digitized by Google

ganze Anordnung in Tätigkeit zu setzen und eine entsprechend kleine Steigung, um die entgegengesetzte Bewegung zu erhalten.

Einige Details der geschilderten Anordnung mögen hier folgen.

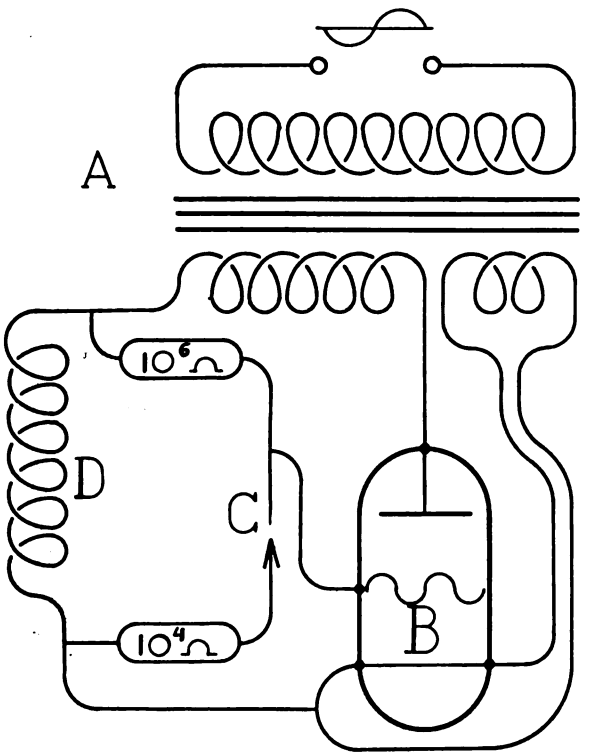


Fig. 1.

Ein vorzügliches Relais ist im hiesigen Laboratorium von Herrn Doctoranden L. M. Rientsma konstruiert worden. Es (Figur 2) besteht der Hauptsache nach aus zwei konzentrischen, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllten, gläsernen Näpfchen, zwischen denen eine leichte Gabel aus Eisen eine galvanische Verbindung herstellen kann. Die beiden Quecksilbermengen haben je einen eingeschmolzenen Platindraht zur Stromzu- und -abfuhr. Weiter ist ein Verbindungsrohr vorgesehen, um die Quecksilberniveaus nach Belieben einregulieren zu können. Der Apparat wird zur Verhütung von Oxydation bis 0,01 mm Hg unter Erwärmung evakuiert und abgeschmolzen. Gleichzeitig werden zwei Kupferdrahtstücke mittels Woods Legierung angelötet. Der obere Teil der Eisengabel wird angezogen von einer Drahtspule *D* mit 20000 Windungen aus 0.15 mm Emailledraht.

Dem Thermoregulator gebe man die einfache Zylinderform (Inhalt ca. 25 cm^3) ganz mit Quecksilber gefüllt, oben mit einer engen (0,7 mm) Kapillare nebst seitlich eingeschmolzenem Platindraht.

Als Triode hat sich die Röhre „Radio-Record" T 104 der Glühlampenfabrik „Radium", Tilburg, Holland, sehr gut bewährt. Das ist eine kleine, billige Senderöhre, die vollkommen für den geplanten Zweck genügt. Glüh- und Anodenstrom werden von einem Kleintransformator aus hochlegiertem Spezialblech geliefert. (Kernquerschnitt 3×3 cm, 7 Windungen pro Volt, Anodespannung bei Leerlauf 300 V.)

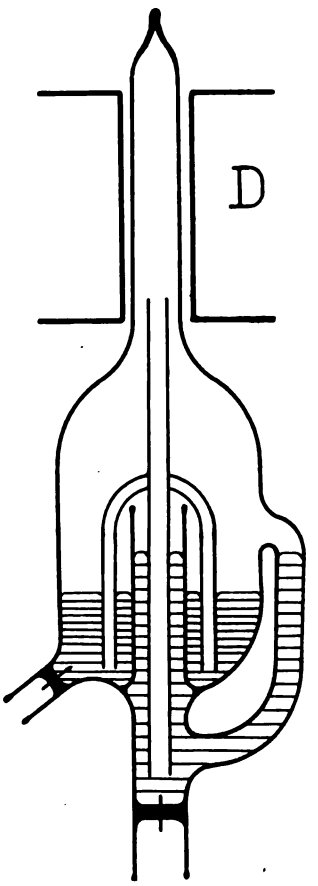


Fig. 2.

Ein einfacher Thermostat mit Wasser und ohne besondere Wärmeschutzvorrichtung zeigte mit der geschilderten Anordnung eine Temperaturschwankung von $\pm$ 0°,002 C, während derselbe mit einem Klingeltransformator anstatt Radioröhre und Zubehör bis 0°,1 C schwankte.

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle der Glühlampenfabrik „Radium" danken für ihre Hilfe beim Untersuchen mehrerer Lampentypen, die zum Teil speziell für diesen Zweck angefertigt wurden.

Amsterdam, Januar 1929, Prop. Anorg. Chem. Lab. d. Universität.

(Eingegangen 18. Februar 1929.)

ZUM PHÄNOMEN DER VERÄNDERUNG VON INDICATORFÄRBUNGEN AN GRENZFLÄCHEN.

Von *A. Thiel.*

Die interessanten Mitteilungen von D. Deutsch[1]) über den Farbwechsel, den gewisse Indicatoren beim Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen von geeigneter Säurestufe, insbesondere in Gegenwart einer zweiten Flüssigkeitsphase, zeigen, veranlassen mich zu einigen Bemerkungen, die zur Klärung der Sachlage vielleicht von Nutzen sein können.

Deutsch hat gefunden, daß Indicatorbasen, wie die des Guineagrün, des Malachitgrün, des Brillantgrün und des Methylviolett, beim Schütteln eine Grenzflächenfarbe zeigen, die auf eine Erniedrigung der Säurestufe (Zunahme der Stufen-

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **136**, 353 (1928).

Digitized by Google

zahl, d. h. des Zahlenwertes von p_H) schließen lassen; im Gegensatz dazu erfolgt bei Indicatorsäuren, wozu Deutsch das Thymolsulfonphthalein, das Tropäolin oo und das Bromthymolblau rechnet, ein Umschlag im umgekehrten Sinne. Die scheinbare Stufenverschiebung macht zwischen 0,5 und 1,5 Stufen aus. Im Hinblick auf die Inversität der scheinbaren Stufenänderung bei den genannten beiden Indicatorengruppen lehnt Deutsch — wie ich glaube, mit Recht — eine Deutung im Sinne einer Anreicherung von H^+ in der Grenzfläche ab und sucht die Farbverschiebung durch eine Verschiedenheit der Farbgleichgewichte der benutzten Indicatoren einerseits in der wäßrigen Lösung anderseits an der Phasengrenze zu erklären. Daß diese Deutung im Prinzip richtig ist, möchte auch ich annehmen.

Dagegen bedarf die Verbindung, die Deutsch zwischen den Farbgleichgewichten und den Ionengleichgewichten einiger der untersuchten Indicatoren herstellt, einer Berichtigung. Er benutzt als gemeinsame Grundlage für einen Erklärungsversuch die Annahme, daß an der Grenzfläche eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der ungespaltenen Indicatorformen eintrete. Dieser Zusammenhang mag vielleicht für die genannten Indicatorbasen gelten. Ich will darüber nicht urteilen, weil ich über diesen Gegenstand keine eigenen Untersuchungen angestellt habe. Er gilt aber ganz sicher nicht für die von Deutsch als Indicatorsäuren angesprochenen Stoffe Thymolsulfonphthalein und Tropäolin oo, mit deren Eigenschaften wir uns selbst näher beschäftigt haben.

Um mit dem Tropäolin oo zu beginnen, so sei darauf hingewiesen, daß dieser Azo-Indicator den Umschlag von gelb nach rot nicht seiner Säurefunktion, sondern seiner Basennatur verdankt. Seine Halbwertstufe liegt bei 1,57 (die des o-Isomeren bei 1,42, die des m-Isomeren bei 1,53). Das sind Werte, die eine plausible Beziehung zur Basenstärke des Diphenylamins ($K\ 15^0 = 7{,}6 \cdot 10^{-14}$; Halbwertstufe = 1,12)[1]) zeigen. Mit der Stärke der Sulfosäuregruppe hat hier der Umschlag ebensowenig etwas zu tun, wie bei den Helianthinen (Halbwertstufe beim o-Derivat 3,47, beim m-Derivat 3,41, beim p-Derivat 3,40, bei der freien Base 3,31)[2]). Andernfalls wäre ja auch die große Verschiedenheit der Halbwertstufen bei den genannten beiden Gruppen von Azo-Indicatoren ganz unverständlich. In diesem Zusammenhange sei noch auf die von N. Bjerrum angestellten Überlegungen[1]) hingewiesen.

Tropäolin oo ist also eine (allerdings sehr schwache und daher erst in stark saurem Gebiete umschlagende) Indicatorbase. Die rote Farbform ist das Zwitterion, und als ungespaltene Base hat sinngemäß das gelbe Anion zu gelten. Da nun an der Grenzfläche ein Umschlag nach rot erfolgt, so handelt es sich dabei mithin um eine Verschiebung zugunsten des ionisierten Anteils der Base, des Zwitterions.

Auch in dem zweiten Falle, dem des Thymolsulfonphthaleins (Thymolblaus), das an der Grenzfläche von gelb nach rotviolett (richtiger: kirschrot) umschlägt, wird die Farbänderung von Deutsch irrigerweise mit einer Bevorzugung der ungespaltenen Form an der Grenzfläche erklärt. Denn auch hier beruht der Umschlag auf einer Basenfunktion des Indicators. Es handelt sich dabei, im Gegensatze zu dem im alkalischen Gebiete (nach Kolthoff[3]) zwischen den Stufen 8,0 und 9,6) erfolgenden Umschlage von gelb nach blau, der auf der Chinonphenolatreaktion beruht, um die Bildung eines Carboniumsalzes[3]) Wenn auch noch keine systematische Untersuchung des „zweiten" Umschlages der Phthaleine und Sulfonphthaleine vorliegt, so weisen doch die bisherigen Erfahrungen mit dieser Farbreaktion, wie sie auch in meinem Institut gesammelt worden sind, ohne allen Zweifel auf eine Basenfunktion der genannten Stoffklassen hin. Auch Thymolblau zeigt also an der Grenzfläche eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Ionenform (des Kations).

Nur beim Bromthymolblau, das in nächster Nähe des Neutralpunktes an der Grenzfläche von blau nach gelb umschlägt, entspricht die beobachtete Farbänderung tatsächlich im Sinne von Deutsch einer Begünstigung der ungespaltenen Form (richtiger wohl: des primären Ions — im Gegensatz zum tieffarbigen sekundären Ion), denn der hier in Betracht kommende Farbumschlag beruht auf der Säurefunktion des genannten Farbstoffs.

Nach alledem muß die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung der vorliegenden Farbphänomene im Sinne des Erklärungsversuches von Deutsch bezweifelt werden.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Februar 1929.

[1]) Nach eigenen Untersuchungen, über die gesondert berichtet werden wird.

[2]) Siehe A. Thiel und O. Peter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **173**, 192 (1928).

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 (1923).

[2]) Der Gebrauch von Farbenindicatoren, 3. Aufl. S. 62.

[3]) Siehe K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, Ber. **42**, 4856 (1909).

(Eingegangen 18. Februar 1929.)

Digitized by Google

BEMERKUNGEN ZUR ELEKTRONENTHEORETISCHEN DEUTUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN SPEZIELL DES BENZOLS.

Von *Max Ulmann.*

Einleitung.

Zu den Hilfsmitteln chemischer und physikalischer Forschung gehören Symbole und Modelle.

Besonders in den letzten Jahren haben sich die Arbeiten gehäuft, in denen versucht wurde, die gebräuchliche Strichsymbolik bei der Wiedergabe des inneren Zusammenhanges von Molekülen durch mehr oder weniger komplizierte Schemata und Modelle zu ersetzen. Die üblichen Valenzstriche, auch bei Heranziehung von Partialvalenzen, erwiesen sich als zu starre Begriffsmittel, als daß sie erhöhten Ansprüchen bei der Wiedergabe molekularer Verhältnisse hätten genügen können.

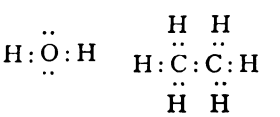
Modellmäßige Vorstellungen über den Aufbau von Molekülen und über das Wesen chemischer Reaktionen dürfen nicht als getreue Abbilder der wirklichen Verhältnisse aufgefaßt werden. Modelle sollen nur eine Projektion der molekularen Vorgänge auf mechanische Elemente darstellen und sie dadurch unserem dreidimensionalen Vorstellungsvermögen näher bringen. Somit sind Elektronenmodelle, seien es nun statische oder dynamische, nur Fiktionen, die das Arbeiten mit an sich unanschaulichen Vorstellungen und Verhältnissen erleichtern und vereinfachen sollen. Zu erwarten ist aber von einem Modell, daß sich aus ihm sowohl die chemischen wie auch physikalischen Erscheinungen, die das entsprechende Molekül charakterisieren, widerspruchslos ablesen lassen.

Die Grundlagen des Atom- und Molekülbaues.

Grundlegend für einen Versuch, Elektronenmodelle organischer Verbindungen aufzustellen oder für die Anwendung elektronentheoretischer Überlegungen auf Probleme der organischen Chemie sind die Vorstellungen, die man sich über das Wesen der Elektronen macht, und über die Rolle, die man denselben beim Zustandekommen einer Verbindung zuschreibt[1]).

Resultate physikalischer Forschung haben gezeigt, daß jedes Atom ein System vorstellt, bestehend aus einem positiven Zentrum, das von Elektronenschalen, deren Größe und Anzahl von der Kernladung abhängig ist, umschlossen wird. Die äußerste aller dieser Elektronenschalen besitzt, abgesehen von denen der Edelgase, eine mehr oder weniger unstabile Elektronenanordnung. Jedes Atom sucht nun nach außen hin mit einer möglichst stabilen Elektronensphäre abzuschließen, was sich in der Tendenz, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen äußert. Oder man kann auch sagen, die außerhalb von stabilen abgeschlossenen Edelgasschalen sich befindenden Elektronen, die sog. Valenzelektronen, haben das Bestreben, um die einzelnen positiven Atomaggregate möglichst stabile, energiearme Gleichgewichtslagen einzunehmen.

Während beim Zustandekommen von einfachsten anorganischen Verbindungen allgemein mit W. Kossel angenommen wird, daß sich die Elektronen innerhalb eines Moleküls derart verteilen, daß jedes Element soweit wie möglich von einer vollständigen Edelgasschale umgeben erscheint, daß sich die betreffende Verbindung aus in sich abgeschlossenen Teilsystemen verschiedener Ladung zusammensetzt, geht man bei komplizierten anorganischen und bei organischen Verbindungen in vielen Fällen von anderen Vorstellungen aus. Der heteropolaren Bindung wird die homöopolare entgegengestellt, wobei man aber gezwungen ist, noch verschiedene Zwischenstufen und Übergänge anzunehmen. Bei homöopolarer Bindung sollen die Valenzelektronen nicht vollständig aus der Wirkungssphäre des Elementes, zu dem sie gehören, entfernt sein. Man erhält Modelle, innerhalb welcher sich verschiedenen Atomen gemeinsame Elektronen befinden. So nehmen G. N. Lewis und J. Langmuir in der von ihnen entwickelten Oktettheorie an, daß in den homöopolaren organischen Molekülen immer je zwei Elektronen das Band zwischen den Atomen bilden. Da die von ihnen bei der formelmäßigen Wiedergabe von organischen Verbindungen benutzte Punktsymbolik ein viel tieferes Eindringen in die molekularen Verhältnisse gestattet, als es die alte Valenzsymbolik ermöglichte, fand sie rasche Verbreitung und weitere Ausgestaltung. In der Lewis-Langmuirschen Schreibweise kommen bekanntlich z. B. dem Wasser und dem Äthan nachstehende Formelbilder zu:

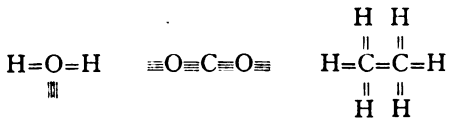


Die Theorie der gemeinsamen Elektronen suchte C. A. Knorr zu vertiefen, indem er zeigte, daß die hin und wieder geäußerte Vermutung, daß die Bindungselektronen in nichtpolaren Verbindungen zwei positive Kerne umkreisen könnten, allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist. Er weist aber darauf hin, daß zwischen Atombindung und Ionenbindung keine scharfe Grenze zu ziehen ist. Ein und dieselbe Bindung könne einmal als Bindung deformierter Ionen, das andere Mal als Atombindung angesehen werden, je nach dem Gesichtspunkte der Betrachtung. Ohne näher darauf einzugehen, ob die zweien Atomen gemeinsamen Elektronen irgendwie geartete stationäre Lagen

[1]) Vgl. Robert Müller, „Der Aufbau der chemischen Verbindungen" in: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XXX, 1 (1928).

Digitized by Google

zwischen denselben besitzen, ob sie zwischen ihnen vibrieren, oder ob sie in irgendwelchen Bahnen die Kerne umkreisen, schlägt Erich Müller eine schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse der Atome in den Molekülen vor, bei welcher die gemeinsamen Elektronen durch verbindende Striche wiedergegeben werden. An vielen Beispielen wird gezeigt, wie diese Formelsprache einen vertieften Einblick in den Aufbau von Molekülen und den Verlauf chemischer Reaktionen gewährt. In der Schreibweise von Erich Müller stellt sich z. B. Wasser, Kohlendioxyd und Äthan folgendermaßen dar:



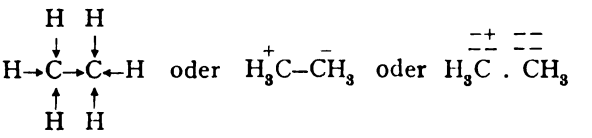
Noch eine ganze Reihe weiterer Theorien, auf die hier nicht eingegangen werden kann, gründen auf der Annahme gemeinsamer Elektronen als Bindungselementen in organischen Verbindungen und damit größtenteils auch auf der Vorstellung, daß organische Moleküle nicht polar gebaute Gebilde sind. Alle diese Theorien lassen aber eine gewisse Einheitlichkeit vermissen, und eine konsequente Durchführung des Begriffes der homöopolaren Bindung erscheint nicht möglich.

Auch W. A. Noyes[1]) sieht in organischen Molekülen und anderen als homöopolar bezeichneten Verbindungen nichtpolare Systeme; er zeigt aber an einem großen Tatsachenmaterial, daß viele als homöopolar gebaut aufgefaßte Moleküle im Augenblick der Reaktion in positive und negative Anteile zerfallen müssen. Es wird auch von Noyes darauf hingewiesen, daß eine scharfe Trennung zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung nicht angängig ist, der Unterschied bestehe nur in einer mehr oder weniger leichten Trennbarkeit eines Moleküles in Ionen und nicht in einer Verschiedenheit der Natur der Bindung.

Es fragt sich, ob nicht Gründe dafür sprechen anzunehmen, daß schon im Molekül der positiv-negative Gegensatz vorliegt, daß also das Gesamtsystem einer organischen Verbindung schon aus positiven und negativen Teilsystemen aufgebaut erscheint.

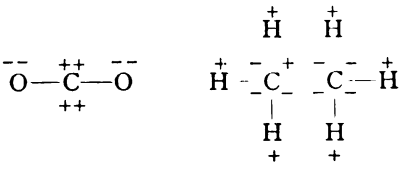
Organische Moleküle als polar gebaute Systeme.

Die Ansicht, daß organische Verbindungen polar gebaut seien, wurde schon von einer Reihe von Forschern vertreten, bevor man sich speziellere Vorstellungen über die Stabilität von Elektronenschalen gemacht hatte. Es seien an die Arbeiten von J. J. Thomson, R. Abegg, P. Drude und K. G. Falk-J. M. Nelson erinnert, die auf dem Gedanken bauen, daß die Elektronen auch in organischen Verbindungen von einem Atom zum anderen wandern, und daß die Atome innerhalb eines Moleküles durch elektrostatische Ladungen zusammengehalten werden. Falk und Nelson benutzten anfangs Formelbilder, in denen der Übergang eines Elektrones durch einen Pfeil → ausgedrückt wurde, um nach weiterem Ausbau ihrer Theorie, bei dem sie auf die verschiedenen Ladungsmöglichkeiten der einzelnen Atome eingingen, Formeln mit einer differenzierteren Bezeichnung der Ladungsverhältnisse zu benutzen. Für Äthan wird geschrieben:



Also ein Molekül mit zwei voneinander verschiedenen Kohlenstoffatomen. Das positive CH_3 entspricht dem in $H_3C.OH$, das negative dem in $Zn(CH_3)_2$.

W. A. Noyes und J. Stieglitz konnten die Existenz von positvem Halogen beweisen, und immer mehr experimentelles Material wurde beigebracht, das eindeutig zeigte, daß ein und dieselben Atome und ganze Atomgruppen[1]) mit wechselnder Ladung aufzutreten vermögen. Die Theorie des polaren Aufbaues organischer Verbindungen ist dann besonders von H. S. Fry weiter ausgebaut worden. Er benutzt eine dem Falk-Nelsonschen Schema ähnliche Schreibweise der Elektronenformeln. Für Kohlendioxyd und Äthan werden nachstehende Bilder gebraucht:



A. M. Berkenheim, J. Stieglitz, T. M. Lowry und eine große Reihe weiterer Forscher wiesen an Hand eines reichen chemischen Tatsachenmateriales nach, daß eine Theorie polarer Valenz ein tieferes Eindringen in die Reaktionen der organischen Chemie ermöglicht, als eine Theorie nichtpolarer Valenz.

Aber auch neuere Resultate verschiedener Gebiete physikalischer und physikalisch-chemischer Forschung sprechen dafür, daß in organischen Molekülen polare Gegensätze vorliegen. Besonders der Ausbau der Methoden zum Nachweis von Dipolmomenten in organischen Verbindungen läßt ein tieferes Eindringen in die zur Rede stehenden molekularen Verhältnisse erwarten. Die verschiedenen Elektronentheorien nehmen zum Teil an, daß organische Moleküle direkt aus posi-

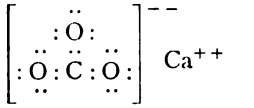
[1]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung B. 57, 1233 (1924).

[1]) Es sei nur auf die interessante Zusammenstellung von Benzolderivaten mit verschiedenartigen NO_2-Gruppen, die H. S. Fry, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1323 (1916) bringt hingewiesen.

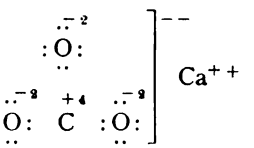
Digitized by Google

tiven und negativen Anteilen, die sich infolge von Elektronenwanderung bilden, aufgebaut seien, zum Teil wird versucht, von einer spezielleren Vorstellung über das Wesen der Elektronen oder über ihre Lage innerhalb der Moleküle ganz abzusehen. So ist auch die angewandte Formelsprache eine sehr mannigfaltige.

Im Grunde genommen stehen sich zwei Richtungen in der Auffassung des Aufbaues und des inneren Zusammenhanges organischer Verbindungen bei Voraussetzung polaren Baues gegenüber. Es gilt zu entscheiden, ob die Annahme zweien Atomen gemeinsame Elektronen den Tatsachen mehr gerecht wird und praktisch brauchbarere Formeln gibt, als eine völlige Aufteilung der Moleküle in in sich abgeschlossene, verschiedene Ladung tragende Teilsysteme. Neuere röntgenographische Untersuchungen einiger anorganischer Verbindungen, innerhalb der man homöopolare Bindungen annahm, lassen darauf schließen, daß sie aus in sich abgeschlossenen Teilsystemen bestehen, also heteropolar gebaut sein müssen. Als nächstliegendes Beispiel sei nur auf die Untersuchungen von Bragg[1]) am Calcit, $CaCO_3$, hingewiesen. Bragg schließt aus seinen Messungen, daß die einzelnen Atome des Calcit volle Edelgasschalen haben müssen, daß das Kohlenstoffatom die Ladung $+4$ trägt. Hiernach wäre nicht die Lewis-Langmuirsche Schreibweise wahrscheinlich



bei der das C-Atom mit jedem O zwei Elektronen gemeinsam hat, sondern es muß heißen:



Hier ist jedes Atom zu einem System mit voller Edelgasschale auf- oder abgebaut; der Zusammenhalt der fünf Teilsysteme ist ein elektrostatischer.

Wenn das C im Calcit mit vierfach positiver Ladung auftritt, die Verbindung somit durchweg heteropolaren Bau besitzt, so liegt kein Grund vor, entsprechende Verhältnisse nicht auch bei anderen Kohlenstoff enthaltenden Molekülen, bei organischen Verbindungen anzunehmen[2]).

[1]) Proceed. Roy. Soc., London, Serie **A 105**, 370 (1924); **106**, 346 (1925).

[2]) Aus dem Elektronenschema des Calcit folgt zwangsläufig für CO_2 nachstehende Formel:

ein Gesamtsystem, bestehend aus zwei zweifach negativ geladenen und einem vierfach positiv geladenen Teilsystem. C. D. Niven, Philos. Magazine [7] **3**, 1314 (1927) kommt auf Grund elektronentheoretischer Überlegungen zum gleichen CO_2-Modell.

Werden die Elektronen als kleine negative Teilchen angesehen, wie es die Mehrzahl der Elektronentheorien tut, so kann man es sich gut vorstellen, daß dieselben bestimmte Lagen zwischen zwei Atomen einnehmen oder auch auf bestimmten Bahnen zwei Atome zugleich umkreisen. Nun haben aber neuere Arbeiten gezeigt, daß eine derartige Verbildlichung des Elektrons nicht angängig ist. Auf Grund der Quantenmechanik von Born und Heisenberg oder der Wellenmechanik von Schrödinger ist von der Vorstellung eines bestimmten Ortes eines Elektrons wie auch einer bestimmten Elektronenbahn abzusehen. Auch an die Vorstellungen, die London und Hund über Valenz und Elektronengruppen entwickeln, sei erinnert. Es erscheint aber fraglich, ob sich die differenzierten Resultate der Quantenforschung in praktisch brauchbare Modelle werden kleiden lassen, komplizierte Molekülmodelle aber, mögen sie auch den wirklichen Verhältnissen nahe kommen, verlieren als Hilfsmittel chemischer Forschung an Wert, falls sie im praktischen Gebrauch unübersichtlich sind.

Jedenfalls sollte aber auch bei der modellmäßigen Wiedergabe von Molekülen der Begriff eines einzelnen bestimmten Elektrons, trotz seiner Anschaulichkeit, ganz fallen gelassen werden. Wie auch mit der Verteilung der verfügbaren Elektronen auf Untergruppen nicht zu weit gegangen werden sollte. Erstens ist eine derartige Behandlung des Elektronenproblems physikalisch unzulässig, und zweitens würde man zu für den praktischen Gebrauch ungeeigneten Modellen und Schematas gelangen.

Ein Elektron verhält sich wie eine nach allen Richtungen des Raumes ausgebreitete Welle von bestimmter Periode.

Am zweckdienlichsten und einfachsten erscheinen noch Elektronenmodelle, in denen die Anzahl der jeweils zu einem in sich geschlossenen Verein gehörenden und einen positiven Kern umschließenden Elektronen als das Wesentlichste aufgefaßt wird; dabei fiele auch der Begriff der Bindungselektronen fort, und jedes Molekül bestünde aus positiven und negativen Teilsystemen. Man erhielte Modelle, wie sie sich auch aus den oben erwähnten röntgenographischen Untersuchungen ergeben haben.

Hierbei es selbstverständlich nicht notwendig, die einzelnen Teilsysteme sich als „Ionen“ zu denken. Die Ionisierbarkeit einer Verbindung dürfte hauptsächlich von der Höhe der Ladung der einzelnen Teilsysteme, von der Stabilität, beziehungsweise Geschlossenheit der verschiedenen Elektronenschalen, wie auch von der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle des ionisierenden Mediums abhängen. Bei organischen Verbindungen werden alle diese für die Ionisierbarkeit ausschlaggebenden Daten von größtem Einfluß auf die Reaktionsleichtigkeit bzw. Reaktionsgeschwindigkeit sein, und

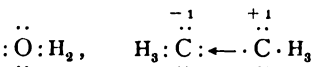
Digitized by Google

ihr Studium dürfte ein tieferes Eindringen in den Reaktionsmechanismus organischer Moleküle ermöglichen.

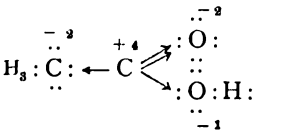
Bei Annahme, daß organische Moleküle aus in sich abgeschlossenen, durch Ladungsgegensätze zusammengehaltenen Teilsystemen bestehen, lassen sich eine große Reihe chemischer Reaktionen viel einfacher in modellmäßige Vorstellungen kleiden, als es bei Annahme von Bindungselektronen möglich ist. Hierher gehören vor allen Dingen Umlagerungen, Wanderungen von Gruppen und die verschiedensten Austauschreaktionen. Falls ein Benzolsubstituent mit dem Kohlenstoffatom, an dem er haftet, gemeinsame Elektronen besitzt, und besonders bei Annahme, daß diese Elektronen sowohl das C des Benzol wie auch den Zentralkern des Substituenten umkreisen, ist es schwer erklärlich, wieso dieser Substituent oft so leicht gegen einen anderen austauschbar ist. Sieht man dagegen die Substituenten als abgeschlossene Gruppen bestimmter Ladung an, so bieten sich einer modellmäßigen Wiedergabe von Austauschreaktionen keine Schwierigkeiten.

Im allgemeinen läßt sich jeder Reaktionsverlauf in der organischen Chemie, falls nicht nur eine einfache Austauschreaktion vorliegt, in drei Stufen zerlegen. Erst findet Aneinanderlagerung der reagierenden Moleküle infolge ihres polaren Baues statt. Darauf verteilen sich die verfügbaren Valenzelektronen nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten[1]) auf neue möglichst stabile Elektronengruppierungen, Elektronenschalen, und schließlich treten die neu gebildeten Teilsysteme oder Gruppen zur endgültigen Verbindung in räumlicher Anordnung zusammen.

Bei der formelmäßigen Wiedergabe auch organischer Verbindungen bedient man sich am einfachsten der Punktsymbolik. Dabei hat man sich natürlich des fiktiven Charakters eines einzelnen bestimmten Elektrons bewußt zu sein. Als das Wesentliche in den Elektronenformeln soll die Anzahl der um einen positiven Atomkern gelagerten Elektronen aufgefaßt werden. Diese schematische Darstellung ergibt dann auch weiterhin die Ladung der einzelnen Teilsysteme. Verschiedene Bestandteile eines Moleküles verbindende Striche sollen nur die räumliche Anordnung von Teilsystemen andeuten. Pfeile statt Striche, wie in den ersten Formeln von Falk und Nelson, können auch noch die Richtung der Elektronenabgabe versinnbildlichen. Wasserstoffkerne, da ohne jede Selbständigkeit, sollten in kleiner Schrift neben das Atom, zu dessen System sie gehören, gesetzt werden. Für Wasser, Äthan und Essigsäure wäre zu schreiben:



und



Oder falls man die Elektronenzahl durch Ziffern wiedergibt:

O^8H_2, $H_3C^8.C^6H_3$ und $H_3C^8.C^0.O^8.O^8H$.

Diese Formeln entsprechen den meisten der bis jetzt aufgestellten +-, —·Theorien.

Das Benzol-Molekül.

Ausgehend von den oben skizzierten Anschauungen über den Bau organischer Moleküle und auf Grund der Annahme, daß das chemische und physikalische Verhalten einer Verbindung durch eine bestimmte Elektronenverteilung und durch die räumliche Lage der einzelnen Atome zueinander bedingt wird, ist von mir seinerzeit[1]) ein einfaches räumliches Modell des Benzols abgeleitet worden. Dasselbe vermag die Erscheinung des aromatischen Charakters widerzuspiegeln und gibt eine einfache Grundlage für die Substitutionsgesetzmäßigkeiten ab.

H. Loewen[2]) nimmt dieses Modell zum Ausgangspunkt von Ausführungen über eigene Gedanken zur Benzoltheorie, wobei er zur Ablehnung meiner Anschauungen kommt. Betrachtet man die Gründe, die nach Loewen gegen mein vorgeschlagenes Modell sprechen sollen, so zeigt es sich, daß Loewen in seiner Arbeit von ganz anderen Voraussetzungen ausgeht, als sie die Grundlage für die von mir vertretenen Ansichten bilden[3]). Das ist schon gleich bei der Behandlung des Äthan ersichtlich. Ist bei zwei Kohlenstoffatomen, so schließt Loewen, das gleiche Bestreben zur Bildung einer Achterschale vorauszusetzen, so kann das logischerweise nur zu einem Gleichgewicht führen, nicht zur abwechselnd entgegengesetzter Ladung[4]). Die elektronentheoretischen Voraus-

[1]) Im allgemeinen, wenn nicht allzu hohe Ladungsgegensätze vorliegen, wie es im Falle, wo mehrere Atome an eines angreifen, vorkommen kann, gibt jedes Element beim Zustandekommen einer Verbindung an rechts im periodischen System oder über ihm stehende Elemente Elektronen ab. Bilden Atome ein und desselben Elementes Ketten, so dürfte jedes zweite Atom eine Achterschale erreichen. — Was das Verhalten des Wasserstoffes betrifft, so gibt es, außer bei den Elementen der ersten Gruppen des periodischen Systems, in jedem Falle sein Elektron an ein anderes Element ab, um sich hierauf selbst in eine Gleichgewichtslage zu diesem zu setzen, mit ihm ein in sich geschlossenes Teilsystem bildend, seine Selbständigkeit gleichsam aufgebend.

[1]) M. Ulmann, Ztschr. angew. Chem. **41**, 674 (1928).

[2]) Ztschr. Elektrochem **34**, 760 (1928).

[3]) Aus diesem Grunde dürfte es sich erübrigen, auf alle von Loewen vorgebrachten Einwände einzugehen.

[4]) Hier möge eine Behandlung der gleichen Frage, nur von einem anderen Standpunkte aus, Erwähnung finden. C. D. Niven (l. c.) folgert aus der Gleichheit

Digitized by Google

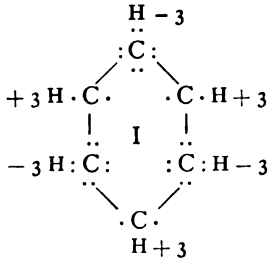
setzungen dagegen, die den Schematas meiner Arbeit zugrunde liegen, daß zweien Atomen gemeinsame Elektronen nicht anzunehmen sind, daß eine Verbindung gleichsam aus in sich abgeschlossenen Teilsystemen aufgebaut erscheint, läßt beim Äthan gar keine andere Elektronenverteilung zu, als die in einem stabilen Gleichgewichtszustande befindliche Achterschale des einen $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{C}}}:H_3$-Systemes und das weniger stabile Gleichgewicht $\cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{C}}}\cdot H_3$. Eine derartige Elektronenverteilung bringt dann die verschiedene Ladung der Teilsysteme und den elektrostatischen Zusammenhalt zum Gesamtsystem mit sich. Eine andere Anordnung der verfügbaren 14 Elektronen ergäbe kein Gleichgewicht, höchstens ein labiles. Oder man müßte das Wesen der Elektronen anders fassen, als es in meiner Arbeit geschehen ist.

Was für das Äthan gilt, gilt auch für das Äthylen und das Acetylen, in welch letzterem schon die Elektronenverteilung des Benzols vorgebildet liegt:

$$H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{C}}}:\cdot C\cdot H = \overset{-3}{HC}.\overset{+3}{CH}$$

Hiernach besteht Acetylen aus einem Kohlenstoffsystem der Ladung -3 und einem der Ladung $+3$. Es bedarf nur geeigneter Bedingungen, um dieselben zum Benzol sich vereinigen zu lassen.

Betrachtungen über die Elektronenverteilung innerhalb von Verbindungen, aus denen sich das Benzol oder seine Substitutionsprodukte synthetisieren lassen, wie auch über die Abbauprodukte des Benzols führten mich zur Aufstellung des Schema I für die Elektronenverteilung und die Ladungsverhältnisse innerhalb des Benzolmoleküls.



Hiernach besteht das Benzol aus sechs in sich abgeschlossenen Teilsystemen, die abwechselnd die Ladung $+3$ und -3 tragen; der Zusammenhalt ist ein elektrostatischer.

Wie das vorgeschlagene Elektronenschema für das Benzol erkennen läßt, gehören die Wasserstoffatome abwechselnd verschieden geladenen Kohlenstoffsystemen an. Der allgemein bekannte, auf chemischem Wege geführte Nachweis ihrer völligen Gleichheit, resp. der Gleichheit der sechs Kohlenstoffatome kann nicht dagegen angeführt werden. Es erscheint nicht möglich festzustellen, ob nicht irgendwelche Veränderungen innerhalb des Moleküls, oder eine Wanderung von Substitutienten während der verschiedenen Reaktionen stattgefunden hat.

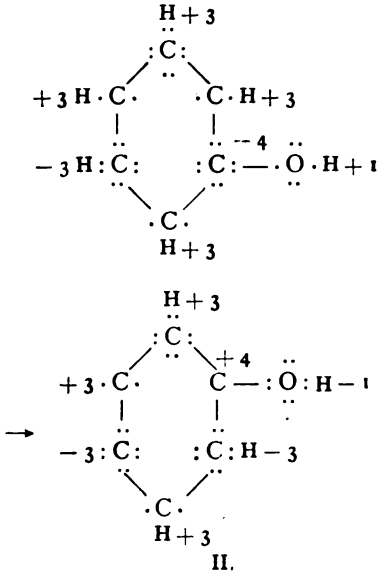
Wie schon oben erwähnt, ist von verschiedenen Forschern in einer großen Reihe von Experimentalarbeiten gezeigt worden, daß einzelne Substituenten mit zweierlei Ladung aufzutreten vermögen. Sucht man diesen Befunden von elektronentheoretischer Seite gerecht zu werden, so ergeben sich, wie ich l. c. gezeigt habe, für jeden Substituenten zwei verschiedene Elektronenanordnungen, eine stabile (1. Gleichgewicht) und eine weniger stabile (2. Gleichgewicht). Dieser Unterschied im Bau der Substituenten fällt mit der verschiedenen Ladung, mit der sie aufzutreten vermögen, zusammen[1]). Ein Substituent mit einer weniger stabilen Elektronenanordnung, ein Substituent 2. Gleichgewichtes, sucht wenn irgend möglich in einen mit stabiler Elektronenanordnung, einen Substituenten 1. Gleichgewichts überzugehen, was nur durch Wanderung möglich ist[2]). Derartige Fälle sind häufig durch das Experiment festgestellt worden. Oft aber ist ein solcher Nachweis nicht möglich, so wenn eine Reaktion zu einem Monosubstitutionsprodukt führt. So ist bei der Bildung von Phenol aus o-, m- und p-Oxybenzoesäure eine Wanderung der OH-Gruppe der m-Verbindung experimentell nicht nachweisbar; aber auf Grund analoger Wanderungen als sicher anzunehmen, daß die OH-Gruppen des gebildeten Phenols nicht am ursprünglichen Kohlenstoffatom haftet. Das in der m-Verbindung positive OH ist gewandert, um zur stabilen negativen OH-Anordnung, zu einem Substituenten 1. Gleichgewichtes zu werden. Die Tatsache, daß Substituenten unter Erlangung einer stabilen Elektronenanordnung ihren Platz zu wechseln vermögen, erklärt es auch, daß von Monosubstitutionsprodukten keine Isomeren beobachtet werden. Ein Substituent 2. Gleichgewichtes wird in jedem Falle in einen solchen 1. Gleichgewichtes übergehen. Schematisch läßt sich die Wanderung z. B. einer OH-Gruppe 2. Gleichgewichtes (positiv), die sich unter Erlangung des 1. Gleichgewichtes vollzieht, einfach wiedergeben; vgl. Schema II:

der Komponenten und dem Komplettierungsprinzip der äußersten Elektronenschale der zweiwertigen Moleküle gewöhnlicher gasförmiger Elemente, z. B. des N_2, daß dieselben eine unsymmetrische Struktur besitzen.

[1]) Stabile Elektronenanordnung (1. Gleichgewicht) besitzen die Gruppen NO_2, SO_3H, CO_2H, wenn sie positiv, und Hal., OH, NH_2, CH_3, wenn sie negativ sind. Weniger stabile Elektronenanordnung (2. Gleichgewicht) besitzen vorstehende Gruppen, sobald sie mit umgekehrter Ladung auftreten.

[2]) So geht 1, 2, 3- oder 1, 3, 4-Trioxylbenzol, in welchen Verbindungen die 2 und 4 OH-Gruppe positiv, Substituenten 2. Gleichgewichtes sind, die 1 und 3 OH-Gruppen dagegen negativ, Substituenten 1. Gleichgewichtes, in das 1, 3, 5-Derivat über. Eine Verbindung, in der nun sämtliche OH-Gruppen negativ sind.

Digitized by Google



II.

Diese Annahme der Wanderung von Substituenten in Fällen, wo dieselbe auch nicht direkt nachweisbar ist, bietet für viele Erscheinungen eine zwanglosere Erklärung, als die von Loewen[1]) diskutierte Möglichkeit des Ladungswechsels der einzelnen CH-Gruppen, wie sie auch in der Theorie von H. S. Fry (Elektronentautomerie) und verschiedener anderer Forscher vertreten wird. Ein derartiger Ladungswechsel der einzelnen Kohlenstoffsysteme müßte mit einer vollständigen Umgruppierung der Elektronen des Gesamtsystems einhergehen, und zur Annahme eines solchen einschneidenden Vorganges liegt nicht der geringste Grund vor. Besonders, da man zur Erklärung viel einfacher die Tendenz der Substituenten anführen kann, bei gleichzeitiger Erlangung einer stabileren Elektronenanordnung ihren Platz zu ändern.

Wird trotzdem beim Benzol die Möglichkeit des Ladungswechsels der einzelnen Kohlenstoffatome angenommen, so muß man es auch beim Pyridin tun. Daß aber der Stickstoff, der im Pyridin negativ ist und eine vollständige, stabile Elektronenschale besitzt, durch den mit dem Ladungswechsel verbundenen Elektronenverlust positiv und damit weniger stabil werden soll, ist nicht recht glaubhaft. Wenn also von verschiedenen +-, — -Theorien das Fehlen von isomeren Monosubstitutionsprodukten beim Benzol durch Ladungswechsel der Kohlenstoffatome gedeutet wird, so erscheint eine derartige Annahme, wenn man die entsprechenden Überlegungen auf das Pyridin überträgt, wo ebenfalls keine isomeren Monosubstitutionsprodukte beobachtet werden, unwahrscheinlich. Da der Platzwechsel eines Substituenten immer auch die Einstellung des Gesamtsystems in eine neue räumliche Gleichgewichtslage mit sich bringen muß; diese Neueinstellung aber bei einem sonst unsubstituierten Benzol leichter erfolgen dürfte, als bei einem mehrfach substituierten Benzolkern, so findet auch die leichte Wanderungsfähigkeit von Substituenten in Monosubstitutionsprodukten und die schwerere in mehrfach substituierten Benzolderivaten eine einfache Deutung.

An den Anfang meiner Arbeit (l. c.) hatte ich die Voraussetzung gestellt, daß neben der Elektronenanordnung innerhalb eines Moleküls durch die räumliche Lage der Teilsysteme zueinander ein bestimmtes chemisches und physikalisches Verhalten einer Verbindung bedingt wird. Überlegungen beim Benzol, in welchem Molekul starke Ladungsgegensätze vorliegen, führten zu einer räumlichen Anordnung, in der jedes Einzelsystem zu den fünf übrigen in Beziehung steht, wo ein Sich-untereinander-ins-Gleichgewicht-Setzen sämtlicher vorliegender starker anziehender und abstoßender Kräfte stattfindet; vgl. Fig. 1. Zwei von den sechs Kohlen-

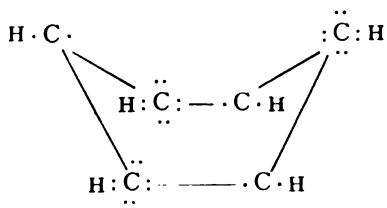


Fig. 1.

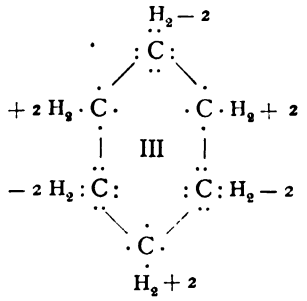
stoffteilsystemen erscheinen im Modell aus der Ebene der vier übrigen herausgehoben, analog der von W. H. Bragg und T. M. Lowry angenommenen räumlichen Anordnung.

Trotzdem mehrfach von mir deutlich darauf hingewiesen worden ist, daß die Stabilität des Benzolmoleküles und, was damit zusammenhängt, sein aromatischer Charakter nur als die Folge eines bestimmten Gleichgewichtsverhältnisses von Teilsystemen hoher elektrostatischer Ladung aufzufassen ist, bemüht sich Loewen (l. c.) nachzuweisen, daß das Elektronenschema I des Benzols nicht einmal zu erklären vermag, warum Benzol aromatisch und nicht dreifach ungesättigt ist. Von einem Elektronenschema ist gar nicht zu verlangen, daß es mehr wiedergibt als die Größe und damit Stabilität der Elektronenschalen um die einzelnen Atome und weiterhin die Ladungen der verschiedenen Teilsysteme aus denen eine Verbindung sich zusammensetzt. Wenn Loewen das Elektronenschema des Benzols mit demjenigen des Cyklohexans[1]) (vgl. Schema III) vergleicht und die Unhaltbarkeit meiner Vorstellungen nachgewiesen zu haben glaubt, so beruht das auf Außerachtlassung und Verkennung der meiner Arbeit zugrunde liegenden Voraussetzungen.

[1]) l. c. S. 761.

[1]) In dem von Loewen, l. c. S. 761, gebrachten Schema des Cyklohexan sind, wohl aus Versehen, sechs Elektronen fortgelassen worden, was hiermit berichtigt sei.

Digitized by Google



Da im Cyklohexan nicht so hohe Ladungsgegensätze zwischen den einzelnen Kohlenstoffteilsystemen vorliegen, wie im Benzolmolekül, so dürfte eine einigermaßen ebene Anordnung, bei der jedes Teilsystem nur mit seinem Nachbarsystem in Beziehung steht, anzunehmen sein. Daher ist beim Cyklohexan nichts Aromatisch-ähnliches zu erwarten. Erst die Abhängigkeit eines jeden Teilsystems von den fünf übrigen, wie es im Benzol vorliegt, und das Kräftespiel in seiner Gesamtheit bedingt den aromatischen Charakter des Benzols. Wird dieses Gleichgewicht irgendwie aufgehoben, so muß der aromatische Charakter verschwinden, das Verhalten einer aromatischen Verbindung mit einem Schlage sich ändern. Deutlich läßt sich ja auch dieser Vorgang bei der Hydrierung des Benzols oder seiner Derivate, wobei die hohe Ladung der Kohlenstoffteilsysteme aufgehoben wird, beobachten. Umgekehrt, z. B. bei der Oxydation der Hydroterephthalsäure zu Terephthalsäure, stellen sich die Teilsysteme des Ringes, nachdem sie sämtlich die hohe Ladung + 3 bzw. — 3 erlangt haben, in die Gleichgewichtslage des Benzols ein.

Mit aller Deutlichkeit läßt das vorgeschlagene Benzolmodell den Zusammenhang zwischen der aliphatischen und aromatischen Erscheinungswelt erkennen. Auch der Befund von C. K. Ingold, daß sich bei der ringförmigen Anlagerung zweier C-Atome an Cyklobutanderivate Benzolabkömmlinge erhalten lassen, findet eine einfache modellmäßige Deutung. Nach Vorliegen bestimmter Ladungsbedingungen und bestimmter äußerer Verhältnisse erfolgt Einspielen der Kohlenstoffteilsysteme in das stabile Benzolgleichgewicht. In ein Gleichgewicht, bei dem die Lage eines jeden Kohlenstoffsystems von den fünf übrigen mitbestimmt wird.

Beobachtungen, die darauf hindeuten, daß zwischen den einzelnen Teilsystemen des Benzols Gleichgewichtsbeziehungen bestehen, sind wohl auch Veranlassung gewesen zur Aufstellung der Diagonalformel von Claus und der zentrischen Formeln von Armstrong und Baeyer. Die Gründe aber, die gegen diese Strichvalenzformeln sprechen, fallen bei dem vorgeschlagenen räumlichen Benzolmodell fort. Valenzstriche erweisen sich auch hier als viel zu starre Symbole.

Nicht das gebrachte Elektronenschema, sondern das vorgeschlagene räumliche Modell soll ein Hilfsmittel sein zur Deutung der mannigfaltigen chemischen und physikalischen Erscheinungen des Benzols im Zusammenhang mit bei anderen Verbindungen beobachteten Tatsachen. Inwieweit es praktischen Anforderungen genügt, muß die Erfahrung zeigen.

Für das Studium der Substitutionsgesetzmäßigkeiten genügt dagegen in den meisten Fällen schon das aufgestellte Elektronenschema, das dem gewöhnlichen Strichschema vorzuziehen ist, da es ein viel tieferes Eindringen in die Reaktionsverhältnisse des Benzols gestattet. Ähnliche Schemata, mit und ohne speziellere Angaben über die Elektronenverteilung, sind ja schon öfters aufgestellt worden. Es sei nur an die Arbeiten von H. S. Fry, A. M. Berkenheim, D. Vorländer, J. Stieglitz, T. M. Lowry, M. Giua und R. Petronio, A. W. Francis und einer großen Reihe anderer Forscher erinnert.

Auf das von Loewen l. c. verteidigte Raummodell des Benzols, welches auf den Arbeiten von Marsh, Vaubel und Chicandard gründet, soll hier nicht eingegangen werden, da es sich in den strittigen Punkten weniger um das Benzol selbst, als um Grundauffassungen über den Molekülbau organischer Verbindungen überhaupt handeln würde, zu welchen Fragen ich mich zu Beginn vorliegender Arbeit schon eingehend geäußert habe.

Berlin-Karlshorst.

(Eingegangen 25. Februar 1929.)

ÜBER DIPHENYLAMIN UND DIPHENYLAMINBLAU.

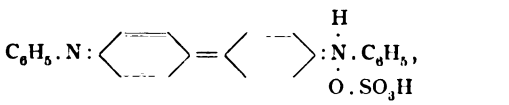
Von *A. Thiel.*

Für eine Überlegung, betreffend Konstitution und Halbwertstufe bestimmter Indicatoren, bedurfte ich einer Angabe über die Basenstärke des Diphenylamins. Die Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, daß hierüber noch nichts bekannt ist. Es findet sich lediglich der Hinweis, daß Diphenylamin eine äußerst schwache Base ist, deren Salze von Wasser „vollkommen" (hydrolytisch) zersetzt werden. Es ist anzunehmen, daß nicht Mangel an Interesse für diesen Gegenstand der Grund für das Vorhandensein der in Rede stehenden Lücke ist, sondern das Auftreten bestimmter experimenteller Schwierigkeiten, die sich einer Bestimmung der Basenstärke in diesem besonderen Falle entgegenstellen. Ich vermute, daß frühere Bearbeiter dieses Falles die Untersuchung wegen der Schwerlöslichkeit des Diphenylamins und wegen des Mangels an guten analytischen Bestimmungs-

Digitized by Google

methoden als wenig aussichtsvoll aufgegeben haben.

Es lag nun nahe, zur analytischen Bestimmung des Diphenylamins die durch Oxydationsmittel bewirkte Blaufärbung zu benutzen, die nach F. Kehrmann und St. Micewicz[1]) sowie H. Wieland[2]) auf der Bildung des chinoiden Diphenyl-benzidinsalzes



das ich hier kurz „Diphenylaminblau" nennen will[3]), beruht. Wenn sich die Reaktion als genügend empfindlich erwies, und wenn sich ein konstanter Zusammenhang zwischen Diphenylamingehalt und Farbstärke einer Lösung ergab, dann war vorauszusehen, daß sich die Bestimmung der Basenstärke durch die Messung der Löslichkeit einerseits in reinem Wasser, anderseits in Säurelösungen von geeigneter Stufe durchführen läßt. Ein solcher Weg wurde in der Tat gefunden und mit Erfolg beschritten, wie im folgenden gezeigt wird.

1. Die colorimetrische Bestimmung von Diphenylamin.

Es war von vornherein zu vermuten, daß die Oxydation von Diphenylamin in saurer Lösung keine Reaktion ist, die zwischen stöchiometrischen Mengen der Reagentien in glattem Verlaufe zu Ende geht. Schon ein paar flüchtige Handversuche zeigen, daß es sich dabei um eine zum Gleichgewichte führende Zeitreaktion[4]) handelt. Wenn mithin „quantitativer" Umsatz zum Diphenylaminblau erzielt werden soll, ist ein großer Überschuß des Oxydationsmittels erforderlich. Dieser aber birgt wieder die Gefahr in sich, daß die Reaktion nicht bei der gewünschten Stufe stehen bleibt. In der Tat kann man sich leicht davon überzeugen, daß bei Anwendung von Überschüssen gewisser Oxydationsmittel (Salpetersäure, salpetrige Säure, Hydroperoxyd) an eine primäre Färbungsreaktion sich eine sekundäre Entfärbungsreaktion anschließt. Somit war es klar, daß sich nicht jedes an sich geeignete Oxydationsmittel für unseren Zweck verwenden ließ. Es war zudem erwünscht, daß das Oxydationsmittel keine eigene Farbkomponente in die Lösung mitbrächte. Denn wenn sich auch die colorimetrische Farbstoffbestimmung selbst in Gegenwart fremder Farbstoffe durch Anwendung geeigneter Kompensationseinrichtungen grundsätzlich durchführen läßt, so wird man doch einer solchen Komplikation aus dem Wege gehen, wenn man es irgend kann.

Nach einigem Probieren fand ich das brauchbarste Oxydationsmittel im Ferrisulfat, das brauchbarste Lösungsmittel in einer 50 vol.-%igen Schwefelsäure. Von konzentrierter Schwefelsäure sah ich aus praktischen Gründen ab: in ihr ist die Löslichkeit des Ferrisulfats zu gering. Außerdem wären dann bei der Analyse wässeriger Diphenylaminlösungen insofern Schwierigkeiten entstanden, als die Lösungen hätten eingedampft werden müssen und nicht sicher war, wieweit sich das bei der relativ großen Flüchtigkeit des Amins ohne Verluste bewerkstelligen ließ. Eine 50 vol.-%ige Lösung kann man aber immer in einfacher Weise aus wässerigen Lösungen und konzentrierter Schwefelsäure herstellen.

Selbst eine gesättigte Lösung von Ferrisulfat in dem gewählten Lösungsmittel (etwa 0,02 Mol l bei Zimmertemperatur) ist bei Zimmertemperatur praktisch farblos. Zu vermeiden ist die Zufügung von Salzsäure oder löslichen Chloriden, weil dadurch eine relativ kräftige Gelbfärbung hervorgerufen wird. Auch scheint ein solcher Zusatz die Farbreaktion an sich zu stören, eine Beobachtung, die jedoch nicht näher verfolgt wurde. Die Blaufärbung der mit Ferrisulfut versetzten Lösung des Diphenylamins in 50 vol.-%iger Schwefelsäure erfolgt bei Zimmertemperatur sehr langsam. Für die praktische Durchführung der colorimetrischen Bestimmung erwärmt man die Lösungen zweckmäßig auf 100° (durch Einstellen in kochendes Wasser). In 5 Minuten ist dann die Reaktion zu Ende, falls man einen genügenden Überschuß des Oxydationsmittels genommen hat. Längeres Erhitzen (bis zur zehnfachen Dauer) ist ohne schädlichen Einfluß. Man kann rasch oder langsam abkühlen lassen und dann zur Messung schreiten. Bei Zimmertemperatur erwies sich die Blaufärbung über Tage und Wochen als konstant.

Um stets einen genügend großen Überschuß des Oxydationsmittels zu haben, wurde ein Mengenverhältnis von 100 bis 200 Molen $Fe_2(SO_4)_3$ auf 1 Mol Diphenylamin angewandt. Selbst 1000 Mole Eisensalz auf 1 Mol Amin lieferten den gleichen konstanten Farbwert. Hat man Aminlösungen unbekannter Konzentration zu untersuchen, so wird man nach einer vorläufigen Stichprobe die abzumessende Menge der Versuchslösung so wählen, daß man in den Grenzen der Löslichkeit des Ferrisulfats das angegebene Überschußverhältnis anwenden kann.

Von der Verwendung der von Wieland[1]) benutzten Eisessig-Schwefelsäure-Mischung bin ich abgekommen, weil in ihr das Ferrisulfat wesentlich

[1]) Ber. **45**, 2641 (1912); **55**, 156 (1922); Helv. chim. act. **4**, 919 (1922).

[2]) Ber. **46**, 3296 (1913); **52**, 886 (1919).

[3]) Natürlich nicht zu verwechseln mit den Farbstoffen Nr. 520 und Nr. 538 in Schultz' Farbstofftabellen (6. Aufl. 1923), von denen Nr. 520 „Diphenylaminblau spritlöslich" heißt und Nr. 538 neben der Hauptbezeichnung „Methylblau" auch den Namen Diphenylaminblau trägt.

[4]) Der langsame Verlauf der Reaktion ist schon von E. M. Harvey, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1245 (1920), beobachtet worden.

[1]) l. c. S. 3298.

Digitized by Google

schwerer löslich ist und die Flüchtigkeit des Eisessigs Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Farbart und Farbstärke sind in beiden Lösungen gleich. Chromat ist als Oxydationsmittel wegen der Eigenfarbe weniger geeignet. Ob der erforderliche Überschuß daran grundsätzliche Schwierigkeiten bedingt, habe ich nicht untersucht[1]).

Von der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt.

Als Vergleichslösung benutzte ich eine Lösung von 40 mg Diphenylamin im Liter 50 vol.-%iger Schwefelsäure. 1 cm³ dieser Lösung ergab nach der Oxydation in einem Gesamtvolum von 10 cm³ bei einer Schichtdicke von 30 mm eine angemessene Farbstärke. Noch 1% davon, also $4 \cdot 10^{-7}$ g, sind in 10 cm³ deutlich erkennbar.

Als Meßinstrument diente das ganz ausgezeichnete Colorimeter von E. Leitz-Wetzlar mit Eintauchstäben und Kompensationseinrichtung sowie künstlicher Beleuchtung[2]). Mit gut ausgeruhtem Auge habe ich in Serienmessungen unter günstigen optischen Bedingungen Meßgenauigkeiten von weniger als 1% Fehler erzielen können.

2. Die Basenstärke des Diphenylamins.

Die Bestimmung erfolgte in der Weise, daß die Löslichkeit des Amins in reinem Wasser und in verdünnten Schwefelsäurelösungen von bekannter Säurestufe colorimetrisch ermittelt wurde. Die Sättigung wurde durch stürzendes Schütteln bei 15° erzielt. Das Diphenylamin wurde teils in Gestalt weniger Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung (auf etwa 100 cm³ wässeriger Flüssigkeit) teils in fester Form zugegeben. Ein Unterschied war nicht festzustellen.

Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Stufe[3])	$10^4 \times s_{15°}$ Mol/Liter	$10^4 \times \Delta s_{15°}$ Mol/Liter	α $(= \Delta s_{15°}/s_{15°})$	$p_{H^1/_2}$
Wasser[4]) ...	(7)	1,87	—	—	—
H_2SO_4 0,05 n	1,42	2,60	+ 0,73	0,281	1,01
H_2SO_4 0,10 n	1,15	3,22	+ 1,35	0,419	1,01
H_2SO_4 0,50 n	0,49	5,92	+ 4,05	0,684	0,83

Die Löslichkeit ist in der Spalte $s_{15°}$ (mit 10^4 multipliziert) verzeichnet. $\Delta s_{15°}$ bedeutet die Löslichkeitserhöhung in den Säurelösungen gegenüber reinem Wasser[1]). Sie kommt unter der Annahme, daß die Löslichkeit der undissoziierten Base die gleiche geblieben ist, wie in reinem Wasser, ausschließlich auf Rechnung der Bildung von Kation. Man kennt somit unter der genannten Voraussetzung das Verhältnis $[AH^+] : [A]$ und kann dieses gleich dem (Brutto-) Spaltungsgrade der Base in der jeweiligen Lösung setzen. Hierbei ist unter [A] anhydrisches Amin und hydratisiertes Amin (= Aminbase) zusammen zu verstehen. Aus einer an anderer Stelle mitgeteilten Tabelle[2]) läßt sich dann sogleich ablesen, um wieviele Stufen die untersuchte Lösung von der Halbwertstufe der Base entfernt ist. Hieraus ergibt sich letztere ($p_{H^1/_2}$).

Wie man sieht, zeigen die Werte dieser Spalte keine gute Konstanz: der für 0,5 n-Schwefelsäure berechnete Wert ist wesentlich kleiner als der für die verdünnteren Säuren berechnete. Diese Erscheinung ist unschwer zu deuten. Es handelt sich um den Ionenfehler der Löslichkeitsbestimmung des Amins. Er bewirkt einen zu kleinen Zahlenwert der Halbwertstufe, wenn die Löslichkeit des freien Amins durch Elektrolytgehalt herabgesetzt wird. Das ist in der Tat zu erwarten (Aussalzeffekt). Die Größe dieses Fehlers läßt sich nach Lage der Dinge im vorliegenden Falle nicht experimentell ermitteln. Jedoch wird man ihn wenigstens zum größten Teile eliminieren können, wenn man die Löslichkeitsbeeinflussung durch einen anderen, gegenüber dem Amin chemisch indifferenten Elektrolyten von gleichem Typ mißt. Hierzu habe ich Natriumsulfat von jeweils gleicher Konzentration benutzt. Die Ergebnisse der damit angestellten Löslichkeitsversuche und die hieraus berechneten korrigierten Werte von $\Delta s_{15°}$, α und $p_{H^1/_2}$ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Flüssigkeit	$10^4 \times s_{15°}$ Mol/Liter	$10^4 \times s'_{15°}$ Mol/Liter	$10^4 \times \Delta s_{15°} = 10^4 \times (s_{15°} - s'_{15°})$ Mol/Liter	$\alpha = \Delta s_{15°}/s_{15°}$	$p_{H^1/_2}$
H_2SO_4 0,05 n	2,60	—	0,85	0,327	1,11
Na_2SO_4 0,05 n	—	1,75	—	—	—
H_2SO_4 0,10 n	3,22	—	1,58	0,491	1,13
Na_2SO_4 0,10 n	—	1,64	—	—	—
H_2SO_4 0,50 n	5,92	—	4,78	0,807	1,11
Na_2SO_4 0,50 n	—	1,14	—	—	—

Die Konstanz der Werte für $p_{H^1/_2}$ läßt nun nichts mehr zu wünschen übrig, ein Zeichen dafür, daß die Ursache der vorher beobachteten Abweichung richtig erkannt ist. Es kann allerdings fraglich erscheinen, ob der Aussalzeffekt des Natriumsulfats

[1]) Vgl. aber H. Wieland, Ber. **52**, 886 (1919).

[2]) Ich gedenke an anderer Stelle auf einige Besonderheiten dieses Apparates, z. B. auf seine Verwendbarkeit als Mischfarbencolorimeter oder Chromo-Bathmometer einzugehen.

[3]) Die Messung der Säurestufen führte Herr G. Schulz mit Hilfe seiner Potentiometer-Apparatur aus.

[4]) Schwache Natronlauge (0,01 n) ergibt etwas zu hohe Löslichkeitswerte, da etwas Amin kolloid in Lösung geht.

[1]) Für die Löslichkeit in Wasser bei 20 bis 25° fand W. M. Dehn, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1399 (1917), den auffallend hohen Wert von 30 mg / 100 g Wasser. Er schätzt aber selbst die Genauigkeit seiner (gewichtsanalytischen) Methode nicht sehr hoch ein.

[2]) A. Thiel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 6 (1924).

Digitized by Google

dem der freien Säure so nahe kommt, daß sich auf dieser Grundlage genau richtige Werte für die Halbwertstufe der Base ergeben. Aber wir haben gegenwärtig wohl kein anderes Mittel und müssen uns vorerst mit der erreichten Annäherung begnügen. Wenn die Schwefelsäure, was wahrscheinlich ist, einen noch höheren Aussalzeffekt gibt[1]), als ihr Natronsalz, würde ein noch größerer Zahlenwert für $p_{H^{1/2}}$ herauskommen.

Rechnen wir vorläufig mit dem aus Tabelle 2 sich ergebenden Mittelwerte $p_{H^{1/2}} = 1{,}12$, so ergibt sich die Basenkonstante des Diphenylamins zu[2])

$$K_B = \frac{[AH^+]\cdot[OH^-]}{[A]} = 10^{(-14{,}24+1{,}12)} = 10^{-13{,}12} = 7{,}6\cdot 10^{-14}$$

bei 15°. Diphenylamin ist also tatsächlich eine ganz außerordentlich schwache Base.

3. Die Lichtabsorption des Diphenylaminblaus.

Es erschien interessant, den Farbstoffcharakter des Diphenylaminblaus etwas näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde mit Hilfe des Spektralphotometers die Absorptionskurve aufgenommen[3]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

λ (mμ)	475	492	505	520	535	546	553	562
$10^{-3}\varepsilon$	1,36	1,92	2,26	2,74	3,30	3,56	3,80	4,04
λ (mμ)	570	578	587	595	600	615	630	645
$10^{-3}\varepsilon$	4,24	4,34	4,46	4,42	4,40	4,20	3,82	3,34

ε ist der molare Extinktionskoeffizient

$$= \frac{1}{c\cdot d}\cdot \lg \frac{I_0}{I} \text{ in cm}^2/\text{mMol}.$$

Das Absorptionsmaximum liegt bei 587 mμ und $\varepsilon = 4{,}46\cdot 10^3$ cm^2/mMol. Die Absorptionskurve verläuft auffallend flach; sie erinnert im Aussehen an diejenige der Aminophthaleine[4]). Nur sind letztere viel kräftigere Farbstoffe. Diphenylaminblau ist ein recht schwacher Farbstoff, wie die Vergleichung seines maximalen Extinktionskoeffizienten mit denjenigen des Phenolphthaleins ($10^{-3}\cdot\varepsilon_{max} = 33$) und des Methylorange ($10^{-3}\cdot\varepsilon_{max\cdot rot} = 51$) zeigt.

4. Zur Reaktionsmechanik der Diphenylaminblau-Bildung.

Es ist oben bereits erwähnt worden, daß die Oxydation des Diphenylamins in schwefelsaurer Lösung eine Zeitreaktion ist, die zu einem Gleichgewichte führt. Ihr Verlauf wurde bei 18° colorimetrisch verfolgt. Dabei zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Potenz der Diphenylaminkonzentration und sehr nahe auch der ersten Potenz der Ferrisulfatkonzentration proportional ist.

In einer Lösung, die für das Amin etwa $2{,}5\cdot 10^{-5}$ molar und für Ferrisulfat $5\cdot 10^{-3}$ molar war, ergab sich $k = \frac{1}{t}\cdot \lg \frac{a}{a-x} = 0{,}0018$ bis 0,0019, wobei sich a und a — x auf Diphenylamin beziehen, in einer für das Amin doppelt so konzentrierten Lösung mit gleichem Eisengehalte zu ebenfalls 0,0018 bis 0,0019. Wurde die Eisensalzkonzentration verdoppelt, so stieg k auf 0,0030 bis 0,0032, wurde sie halbiert, so sank k auf 0,0010 bis 0,0011. Diese Abhängigkeit entspricht etwa der Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = k'\cdot[\text{Diph.}]\cdot[\text{Ferrisalz}]^{0{,}8}.$$

Die Zeit ist dabei in Minuten gezählt.

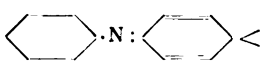
Über die Gleichgewichtslage ist zunächst zu sagen, daß das Gleichgewicht bei Temperatursteigerung in auffälliger Weise zugunsten des Farbstoffs verschoben wird. Das ist natürlich nur dann wahrzunehmen, wenn man mit nicht zu großen Ferrisalzkonzentrationen arbeitet. Beim Abkühlen geht die Farbintensität wieder zurück.

Um ein Beispiel für die Gleichgewichtslage bei 15° zu geben, sei erwähnt, daß in einer für Diphenylamin $2{,}5\cdot 10^{-5}$ molaren Lösung, die an Ferrisalz die 10fache molare Menge enthielt, sich 40% der Maximalmenge von Diphenylaminblau vorfanden, bei einem Molverhältnis Eisensalz zu Amin gleich 30 zu 1 dagegen etwa 60%.

Die exakte Untersuchung dieser Gleichgewichte leidet an dem Übelstande, daß sich bei kleinen Eisensalzüberschüssen merkwürdige Abblaßphänomene einstellen, deren Wesen noch nicht erkannt ist. Bei Aminüberschuß bilden sich augenscheinlich andere Reaktionsprodukte, die zur Gelbfärbung und zur Ausscheidung gelbbrauner Flocken führen. Es hat den Anschein, daß diese Störungen langsam verlaufen und daher gerade bei der Gleichgewichtseinstellung bei niederen Temperaturen ins Gewicht fallen. Wenn man die Ausbildung der Gleichgewichte bei höherer Temperatur colorimetrisch verfolgen könnte, würde man vielleicht der genannten Schwierigkeit entgehen.

Ich beabsichtige, mit einer für die Verwendung bei höherer Temperatur geeigneten Apparatur den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen läßt sich wohl in dem Sinne deuten, daß Diphenylamin unter der Einwirkung eines Atoms Sauerstoff in das instabile Produkt



übergeht, das sich dann in rascher Folgereaktion mit einer zweiten gleichen Molekel zum Diphenylaminblau vereinigt.

[1]) Die experimentelle Prüfung in einem geeigneten Falle ist beabsichtigt.

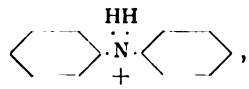
[2]) $10^{-14{,}24} = 0{,}58\cdot 10^{-14}$ ist das Ionenprodukt des Wassers bei 15°.

[3]) Diese Messungen führte Herr Dr. R. Diehl aus.

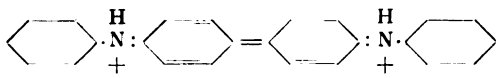
[4]) A. Thiel u. R. Diehl, Marburger Sitzungsber. 62, 500 (1927).

Digitized by Google

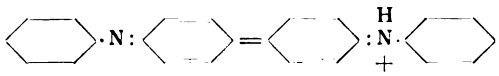
Diese Reaktion vollzieht sich nicht am freien Amin, sondern an seinem Kation



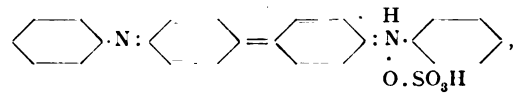
und würde somit zu dem Produkte



führen, das dann noch partielle Hydrolyse (im Hinblick auf die vermutlich besonders große Schwäche der zweiten Basenstufe) erleiden und mithin in das Kation



entsprechend dem primären Sulfat



übergehen könnte.

Ob sich mit den im vorstehenden mitgeteilten Ergebnissen die Auffassung W. Madelungs[1]) von der Konstitution und Entstehungsweise des Diphenylaminblaus in Einklang bringen läßt, erscheint mir zweifelhaft.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Februar 1929.

[1]) Lieb. Ann. **454**, 7 (1927).

(Eingegangen 25. Februar 1929.)

ZUR REAKTIONSKINETIK DER HETEROGENEN KATALYSEN.

Von *Walter Frankenburger.*

(Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.)

In steigendem Maße werden die Fragen der Reaktionskinetik Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Der Grund hierzu ist wohl ein zweifacher: erstens das praktische Bedürfnis, durch Erweiterung der Kenntnisse auf diesem Gebiet den Ablauf chemischer Reaktionen mehr und mehr beherrschen zu lernen, zweitens aber das Bestreben, durch Zergliederung der komplizierten Gesamtvorgänge bei stofflichen Umsetzungen näheres über die zugrunde liegenden Elementarprozesse, nämlich das Verhalten der Einzelmoleküle, zu erfahren. Was sich beim Ablauf chemischer Reaktionen in der Regel beobachten läßt, ist ja nur das statistische Ergebnis einer ungeheuren Zahl von Einzelgeschehnissen, und nur diese können schließlich einen tieferen Einblick in das Wechselspiel der chemischen Kräfte verschaffen. Wir befinden uns bei dieser Aufgabe etwa in der Lage eines Geschichtsschreibers der fernen Zukunft, der lediglich einige statistische Tabellen über Bevölkerungsdichte, Geburten- und Todeszahlen aus unserer Epoche überliefert erhalten hat und nun vor die Aufgabe gestellt wird, daraus die durchschnittlichen Lebensverhältnisse eines Einzelindividuums unserer Zeit abzuleiten. Vor jenem Historiker haben wir allerdings voraus, daß wir über das Hilfsmittel des Experimentes verfügen.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich auf die Kinetik von Gasreaktionen. Bei diesen liegen die Verhältnisse klarer als bei Umsetzungen in flüssigen oder festen Systemen, da die kinetische Theorie der Gase uns weitgehend über die Bewegungen und den Energiebesitz der Einzelmoleküle unterrichtet, während es für die festen Körper und vor allem die Flüssigkeiten leider noch an einer entsprechenden, im gleichen Maße experimentell gefestigten Theorie fehlt.

In erster Linie wurden bisher die homogenen Gasreaktionen zum Gegenstand reaktionskinetischer Messungen und darauf sich gründender theoretischer Überlegungen gemacht; es sei hier nur an die zahlreichen grundlegenden Arbeiten Bodensteins[1]) und seiner Schüler, an die Arbeiten Polanyis, Herzfelds sowie an die Untersuchungen Hinshelwoods[1]) erinnert. Eine eingehende Schilderung des bisher vorliegenden experimentellen Materials sowie ein Überblick über die derzeitigen theoretischen Anschauungen zur Kinetik homogener Gasreaktionen findet sich in der deutschen Ausgabe von Hinshelwoods „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme"[1]); neuere Arbeiten, vor allem über das vielbehandelte Problem der monomolekularen homogenen Gasreaktionen stammen von Rice[2]), Rice und Ramsperger[3]), Kassel[4]) sowie Polanyi und Wigner[5]).

Kurz zusammengefaßt ist der heutige Stand dieser Anschauungen folgender: Bestimmend für die Geschwindigkeit von Reaktionen, die sich im Gasraum abspielen, ist die Zahl der gegebenen Reaktionsgelegenheiten, d. h. die Zahl der in der Zeiteinheit erfolgenden gegenseitigen Zusammenstöße der Reaktionsgenossen, außerdem aber auch noch die Wahrscheinlichkeit, mit der unter den betreffenden Versuchsbedingungen einer dieser Zusammenstöße zum Erfolg, d. h. zum chemischen Umsatz, führt. Die Temperaturabhängigkeit der

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in C. N. Hinshelwood: „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme", übersetzt und erweitert von E. Pietsch und G. Wilcke (Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1928).

[2]) Proc. Nat. Acad. of Science **14**, 13, 118 (1928).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927), **50**, 617 (1928).

[4]) Journ. physical. Chem. **32**, 225 (1928), Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 1344 (1928).

[5]) M. Polanyi und E. Wigner, Ztschr. physikal. Chem. **139**, 439 (1928).

Digitized by Google

Reaktionsgeschwindigkeiten läßt darauf schließen, daß der Erfolg eines Einzelstoßes davon abhängt, ob an der Stoßstelle ein für die betrachtete Reaktion charakteristischer Energiebetrag, die sogenannte Aktivierungswärme, verfügbar ist. Dazu kommt noch, daß bei gewissen derart zerfallsfähig gewordenen „aktiven" Molekülen ein bestimmtes durchschnittliches Zeitintervall zwischen dem Moment ihrer Aktivierung und dem ihres Zerfalls verstreicht; ist diese ihre „Lebensdauer" groß gegenüber der Pause zwischen Einzelstößen im Gasraum, so wird der Zerfallsprozeß der aktivierten Moleküle als langsamster Teilprozeß geschwindigkeitsbestimmend, und es ergibt sich dann unter Verschleierung des durch Stöße, also bimolekular erfolgenden Aktivierungsvorganges eine monomolekulare Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die im Zusammenhang mit dieser Theorie der Reaktionen erster Ordnung anfangs auftretende Schwierigkeit, wie man die genügend rasche Nachlieferung der aktiven Moleküle durch Zweierstöße erklären solle, scheint auf Grund von Überlegungen behoben zu sein, die von Polanyi[1]), Lindemann[2]) und Hinshelwood[3]) einerseits (Berücksichtigung sämtlicher Freiheitsgrade bei den Möglichkeiten der Energieübertragung zwischen Molekülen), von Christiansen[4]) andererseits (kettenartiges Weiterreichen der Aktivierungsenergie von Molekül zu Molekül, besonders bei stark exothermen Reaktionen) herstammen.

Besondere Beachtung scheint auch noch der Umstand zu verdienen, daß die Berechnung der Aktivierungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit nur dann einwandfrei ist, wenn letzterer ausschließlich durch die Temperaturabhängigkeit eines der geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgänge gegeben ist; resultiert er dagegen aus einer Überlagerung der Temperaturabhängigkeiten mehrerer Teilvorgänge (z. B. der Temperaturabhängigkeiten des Aktivierungs- sowie des Zerfallsprozesses), so entbehrt der formal abgeleitete Wert der Aktivierungsenergie eines einfachen physikalischen Sinnes.

Die Einschaltung jedes neuen zeitverbrauchenden Zwischenvorgangs in die Kette der zum chemischen Umsatz führenden Elementarvorgänge kann die Geschwindigkeitswerte entscheidend beeinflussen, und es ist zu erwarten, daß die Kinetik der heterogen verlaufenden, also auch der katalytisch beeinflußten heterogenen Gasreaktionen recht komplizierter Natur ist; spielen sich doch bei diesen mehr oder minder zahlreiche Zwischenvorgänge unter Teilnahme der reagierenden Moleküle und des Katalysators ab.

Die Natur dieser Zwischenvorgänge wechselt von Fall zu Fall; daher soll in diesen Ausführungen nur Allgemeines über sie ausgesagt werden. Jedenfalls wirken sie — entsprechend dem katalytischen Wesen des Gesamtvorganges — im Sinne einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie vielfach — worauf besonders A. Mittasch[1]) hingewiesen hat — in dem einer spezifischen Lenkung des Reaktionsgeschehens, d. h. in Richtung der Einstellung eines ganz bestimmten Gleichgewichtes unter den prinzipiell möglichen.

Diese beiden Erscheinungen beruhen darauf, daß die zwischen Katalysator und Substrat entstehenden Zwischengebilde eine starke Verminderung der Aktivierungsenergie ermöglichen derart, daß an Stelle sämtlicher, darunter auch der für die erwünschte Umsetzung belanglosen Bindungen der reagierenden Moleküle nur ganz bestimmte gelockert werden. Dies dürfte in der Regel dadurch zustande kommen, daß gewisse Teile der mit dem Katalysator zusammentretenden Moleküle besonders fest an diesen geheftet werden unter Schwächung der gegenseitigen Bindungsfestigkeit zwischen einzelnen ihrer Atome oder Atomgruppen[2]). Ob dabei diese, durch die chemische Wechselwirkung verursachten Zusammenlagerungen als Adsorptionskomplexe typischer Art oder als Verbindungen zu bezeichnen sind, ist für den Einzelfall von Belang, für eine ganz allgemeine Deutung der katalytischen Vorgänge und die Analyse ihrer Kinetik jedoch ohne wesentliche Bedeutung. Wichtig ist aber, daß die Bildung und der spezifische Zerfall der entstehenden Zwischengebilde aus reagierenden Molekülen und Katalysator sowie die Entfernung der gebildeten Reaktionsprodukte aus diesem System genügend rasch erfolgt. Dies ist nur dann möglich, wenn für alle diese Einzelvorgänge relativ kleine Aktivierungsenergien ausreichen, was auf die Forderung hinausläuft, daß die Zwischengebilde weder allzu instabil, also schwer erhältlich, noch allzu stabil, also schwer zersetzlich und daher reaktionshemmend sind. Es scheint, als ob die Möglichkeit, Zwischengebilde derart abgestimmter Stabilität zu erhalten, sich dadurch im günstigen Sinne erweitert, daß die Oberflächen vieler fester Katalysatorsubstanzen infolge ihres von der Darstellung herrührenden strukturellen Baues trotz gleicher chemischer Zusammensetzung Stellen sehr verschiedener freier Energie und damit verschieden abgestufter Reaktionsfähigkeit aufweisen[1]); demzufolge wird sich oftmals die Bildung jener Zwischenkomplexe beim katalyti-

[1]) Ztschr. Physik **1**, 337 (1920).
[2]) Trans. Farad. Soc. **17**, 598 (1922).
[3]) Lindemann und Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. **A 113**, 230 (1927); **114**, 341 (1927).
[4]) J. A. Christiansen, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 438 (1926); Christiansen und Kramers, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 451 (1923), Christiansen, Trans. Faraday Soc. **24**, 596 (1928).

[1]) Ber. **59**, 13 B (1926).
[2]) Vgl. hierzu auch M. Polanyi und E. Wigner, loc. cit.
[3]) Vgl. hierzu die zahlreichen Arbeiten von H. S. Taylor, z. B. Proc. Roy. Soc. A. **108**, 105 (1925).

Digitized by Google

schen Reaktionsverlauf auf recht kleine Teilbezirke der Katalysatorenoberflächen, „aktive" Stellen, beschränken.

Für die Geschwindigkeit des katalytischen Gesamtvorganges läßt sich das beherrschende Prinzip mit der Regel kennzeichnen: Der langsamste Teilvorgang bestimmt das Tempo des Umsatzes. Es fragt sich nun, welcher von all den Teilprozessen der Gesamtreaktion im Einzelfall der langsamste ist. Um diese Frage näher diskutieren zu können, wollen wir in einem bestimmten Fall die zeitlich aufeinanderfolgenden Stufenprozesse eines katalytischen Umsatzes verfolgen. Wir wählen ein einfaches Beispiel, um die Verhältnisse nicht allzu unübersichtlich zu gestalten.

Man denke sich ein Molekül, das unter dem Einfluß eines Katalysators in zwei Bestandteile zerfällt, also beispielsweise die Reaktion C_2H_5OH an Metall (z. B. Cu) zu $CH_3CHO + H_2$.

Dieser Prozeß setzt sich aus folgenden zeitlich nacheinander ablaufenden Ereignissen zusammen:

1. Ein C_2H_5OH-Molekül muß aus dem Gasraum zur Oberfläche des Katalysators gelangen.
2. Das C_2H_5OH-Molekül bildet mit dem Katalysator einen Anlagerungskomplex ($[C_2H_5OH - Me]$).
3. Der Anlagerungskomplex ($[C_2H_5OH - Me]$) setzt sich um in $[CH_3CHO + H_2 - Me]$.
4. H_2 sowie CH_3CHO werden von der Oberfläche desorbiert.
5. H_2 sowie CH_3CHO treten in den Gasraum über.

Die Vorgänge 1. und 5. haben nichts mit der eigentlichen stofflichen Wechselwirkung zu tun; sie stellen den Zutransport der reagierenden Moleküle zum Katalysator bzw. den Abtransport der Reaktionsprodukte von ihm hinweg dar. In einem früheren Stadium der kinetischen Analyse heterogener Reaktionen glaubten verschiedene Autoren, daß die Gesamtgeschwindigkeiten stets durch derartige Diffusionsvorgänge maßgebend bestimmt würden, d. h., daß letztere immer äußerst langsam gegenüber den anderen, oben erwähnten Einzelprozessen verlaufen. In dieser Verallgemeinerung ist die Anschauung, wie schon Bodenstein dargelegt hat und wie weiterhin zahlreiche Versuche erwiesen haben, nicht berechtigt. Es hängt von der Art der untersuchten Reaktion und dem speziell betrachteten Druck- und Temperaturgebiet ab, ob in der Tat lediglich Transportvorgänge die Umsatzgeschwindigkeit beherrschen. An zwei Kriterien kann man ersehen, ob dies der Fall ist: 1. muß die Ordnung der gemessenen Geschwindigkeit die eines Diffusionsprozesses, d. h. normalerweise die erste sein, und 2. muß ihr Temperaturkoeffizient erheblich niedriger sein als derjenige wahrer chemischer Geschwindigkeiten[1]).

Diese Kleinheit des Temperaturkoeffizienten von Diffusionsgeschwindigkeiten gibt auch den Hinweis darauf, unter welchen Bedingungen in der Regel Diffusionsprozesse die Umsatzgeschwindigkeit beherrschen. Während nämlich die Geschwindigkeit der unter 2., 3. und 4. aufgezählten wahren chemischen Vorgänge mit wachsender Temperatur stark zunimmt, gilt dies, wie erwähnt, nicht für jene Transportprozesse. Es muß also, falls die Vorgänge am Katalysator bei gewissen Temperaturen langsam verlaufen, bei fortgesetzter Temperatursteigerung einmal ein Punkt auftreten, wo sich die Temperaturgeschwindigkeitskurven beider Vorgänge gegenseitig überschneiden. Es sei erwähnt, daß es bei der kinetischen Untersuchung des Angriffs von Gasen auf feste Körper gelingt, eine derartige gegenseitige Ablösung der geschwindigkeitsregelnden Vorgänge mit steigender Temperatur nachzuweisen, so z. B. für die Bildung von Lithiumnitrid aus Lithiummetall und Stickstoff[1]). Im Temperaturgebiet von -55^0 bis etwa -10^0 wird dort das Tempo des Umsatzes durch die eigentliche chemische Reaktionsgeschwindigkeit geregelt, d. h. durch die Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf die Metalloberfläche treffendes N_2-Molekül gebunden wird, bei höheren Temperaturen dagegen durch die Geschwindigkeit, mit der die N_2-Moleküle durch die entstandene Nitridkruste hindurch zur Metalloberfläche transportiert werden. Bei katalytisch verlaufenden heterogenen Gasreaktionen treten die Transportgeschwindigkeiten dann bestimmend in den Vordergrund, wenn der eigentliche chemische Umsatz besonders rasch verläuft oder, im kinetischen Sinne gesprochen, die Stoßausbeuten am Katalysator besonders hoch sind. Dies trifft z. B. für die katalytische Ammoniakoxydation am Platin- oder Eisen-Wismutkontakt zu. Bei dieser Reaktion führt praktisch jeder Stoß der reagierenden Moleküle auf die Katalysatorfläche zum chemischen Umsatz; demzufolge beeinflußt hier das Zuströmen der Gase zum Katalysator und das Hinwegströmen der Reaktionsprodukte weitgehend den Umsatz[2]).

Ein solcher sofortiger chemischer Umsatz der auf den Katalysator treffenden Moleküle ist aber als selten eintretender Extremfall zu betrachten; in der Regel verlaufen einer oder mehrere der chemischen Zwischenvorgänge (2, 3 oder 4) am Kontakt relativ langsam. Dies verrät sich vor allem an einer starken Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit des Gesamtumsatzes, wie sie für die Bildung, Umsetzung und Zersetzung chemischer Verbindungen bzw. von Adsorptionskomplexen charakteristisch ist.

---

[1]) Für 10° Temperatursteigerung nehmen die Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge etwa um das 2- bis 3-fache, die von Diffusionsprozessen um das 1,2- bis 1,4-fache, für 100° Temperaturzunahme um das 360- bis 1000-fache, bzw. um das 6- bis 30-fache zu.

[2]) W. Frankenburger, Ztschr. Elektrochem. **32**, 481 (1926).

[1]) Vgl. L. Andrussow, Ber. **60**, 2005 (1927).

Digitized by Google

Ist also durch Feststellung einer starken Temperaturabhängigkeit klargelegt, daß ein Zwischenvorgang am Katalysator für den zeitlichen Ablauf der Reaktion von maßgebender Bedeutung ist, so ist noch wichtig, zu entscheiden, welchem der drei genannten Typen von Zwischenvorgängen am Katalysator dies zuzuschreiben ist.

Hierfür gibt nun die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit Anhaltspunkte. Erfolgt nämlich die Bildung der Zwischenverbindung am Katalysator langsam gegenüber der chemischen Umsetzung dieser Verbindung und der Desorption der Produkte, so wird das Tempo der Gesamtreaktion durch die Bildungsgeschwindigkeit der Zwischenverbindung geregelt. Letztere hängt von der Zahl der pro Zeiteinheit zum Katalysator gelangenden Moleküle ab; ihre Druckabhängigkeit ist dann also erster Ordnung. Erfolgt hingegen die Bildung der Zwischenverbindung rasch, ihre Umsetzung oder die Desorption der Umsetzungsprodukte jedoch langsam (Vorgänge 3 und 4), so hängt die Geschwindigkeit des Vorgangs nur von der Gleichgewichtsmenge der jeweils vorhandenen Zwischenverbindung ab, da diese ja nach erfolgter Entfernung vom Katalysator praktisch momentan stets nachgebildet wird. Die Druckabhängigkeit des katalytischen Umsatzes wird also in diesem Fall gleich der Abhängigkeit sein, in der die Gleichgewichtsmenge des vorhandenen Zwischenproduktes vom Druck im Gasraum abhängt. Für Verbindungen sowie für Adsorptions effekte zeigt aber diese Druckabhängigkeit einen charakteristischen Verlauf, indem sie — abgesehen vom Gebiet sehr kleiner Drucke bei Adsorptionsvorgängen — stets kleiner als erster Ordnung, in der Regel nullter Ordnung[1]) ist. Eine kritische Durchsicht der Untersuchungen, in denen die Druckabhängigkeit katalytischer Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen wurde, erweist, daß in zahlreichen Fällen die Geschwindigkeiten des Umsatzes mit wachsendem Druck nur wenig oder gar nicht erhöht werden (nullter Ordnung); in diesen Fällen ist es zweifelsfrei nachgewiesen, daß Prozesse vom Typ 3 oder 4 die zeitverbrauchenden und geschwindigkeitsbestimmenden sind. Eine Unterscheidung, ob dabei nun die Umlagerung der Zwischenverbindung, d. h. ein Prozeß von Typ 3 oder die Desorption der Zersetzungsprodukte (Typ 4) geschwindigkeitsregelnd ist, ist nicht immer einfach; am einfachsten läßt sich dies daran erkennen, daß im letzteren Falle die Zufügung von Reaktionsprodukten zum Reaktionsgemisch eine verzögernde, die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten eine steigernde Wirkung auf den Gesamtumsatz ausüben muß, im ersteren Falle nicht.

Es wurden hier mit Absicht die prinzipiell vorhandenen Einzelfälle hervorgehoben, in denen die Geschwindigkeit eines der Stufenprozesse ganz bedeutend langsamer als die der vorhergehenden und folgenden ist. Nähern sich die Geschwindigkeiten dagegen derselben Größenordnung, so resultieren Überlagerungseffekte, deren Zergliederung nicht einfach ist. Eine kinetische Analyse ist in solchen Fällen aber fast stets durch starke Variierung von Druck und Temperatur möglich; unter Umständen gelingt es, dabei das Geschwindigkeitsverhältnis der Einzelvorgänge derart zu ändern, daß an Stelle eines geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges ein anderer tritt[1]).

Ebenso werden die ganzen Zusammenhänge noch erheblich komplizierter, wenn es sich nicht wie im behandelten Beispiel um die Zersetzung von Einzelmolekülen am Katalysator handelt, sondern um das Zusammenwirken mehrerer Moleküle, sei es bei Zerfallsreaktionen, sei es beim Aufbau komplizierterer Verbindungen aus einfacheren; hierbei werden dann auch Prozesse bimolekularer, eventuell noch höherer Ordnung, an der Katalysatorenoberfläche eine Rolle spielen. Über derartige, in der eigentlichen Reaktionsschicht am Katalysator stattfindende intermolekulare Prozesse erhält man voraussichtlich aus Versuchen in einem Druck- und Temperaturgebiet Aufschluß, in dem die Menge der sich bildenden Zwischenverbindung zwar linear mit dem Druck ansteigt, die Umsatzgeschwindigkeit jedoch einer quadratischen oder ähnlichen Druckabhängigkeit folgt.

Das Bild, das hier entworfen wurde, wäre nun nicht vollständig, wenn ein wichtiger Punkt unerwähnt bliebe: nämlich die Änderungen, die der Schauplatz der chemischen Zwischenvorgänge, die Katalysatoroberfläche, im Lauf der Reaktion erleidet, Änderungen, die weitgehend die Kinetik des Umsatzes zu beeinflussen vermögen[2]). Hierher gehören die, gewöhnlich durch Temperatursteigerung verursachten Verschlechterungen der Kontaktoberflächen, die sowohl auf reiner Oberflächenschrumpfung als auch in einer Vernichtung der anfangs erwähnten, für die Bildung von Zwischenkomplexen geeigneter Stabilität oft äußerst wichtigen „aktiven" Oberflächenstellen beruhen. Neben diesen, durch Irreversibilität sich kennzeichnenden Änderungen des Katalysators treten noch andere, gewöhnlich mit Drucksteigerung wachsende, reversible Verzögerungserscheinungen auf, die als teilweise „Blockierung" seiner wirksamen Stellen durch die Reaktionsprodukte oder auch durch zugesetzte Fremdstoffe zu deuten sind.

Die Blockierung durch die Reaktionspro-

[1]) Vgl. z. B. Stock und Bodenstein, Ber. **40**, 570 (1907), Hinshelwood und Burk, Journ. of Chem. Soc. **127**, 1105 (1925), Hinshelwood und Prichard, Journ. Chem. Soc. **127**, 1552 (1925), R. E. Burk, Proc. Nat. Acad. Sc. **13**, 67 (1927).

[1]) Vgl. auch das Schema am Schluß des Artikels.

[2]) Daß die Bodenphase sich mit der Gasatmosphäre ins Gleichgewicht setzt und daß hierdurch das Verhalten der Katalysatoren beeinflußt wird, betont R. Schenck (vgl. z. B. „Deutsche Forschung", Heft 3).

Digitized by Google

dukte selbst macht sich kinetisch in ihrer Anhäufung am Katalysator bemerkbar, so daß unter Umständen nur Vorgang 4, d. h. dasjenige Tempo geschwindigkeitsbestimmend wird, mit dem die Kontaktflächen wieder freigelegt und für neue chemische Betätigung verfügbar werden. Dabei spielt die für die Vorgänge 2 und 3 belanglose Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsgase eine sehr wichtige, beschleunigende Rolle; es sei hier an den analogen Fall der Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten infolge Überleitens eines raschen Gasstromes erinnert[1]). Das Zufügen blockierend wirkender Stoffe zum Reaktionsgas verursacht also eine Verminderung der wirksamen Kontaktoberfläche; in quantitativer Beziehung macht sich dies dadurch bemerkbar, daß der normale Wert der Reaktionsgeschwindigkeit durch Hinzutreten eines Faktors der Form $(1 - K[Bl])$ vermindert wird. Es ist für diese Blockierungseffekte charakteristisch, daß sie bisweilen nur bei äußerst geringem Druck der Reaktionsgase zu beobachten sind, während sie bei höheren Drucken teilweise oder ganz verschwinden; es handelt sich dabei offenbar um die allmähliche Totlegung ganz besonders wirksamer „aktiver" Oberflächenstellen des Katalysators, die von bestimmten Druckwerten ab deshalb verschwinden, weil dann diese Stellen sich im Zustand dauernder „Blockade" befinden. Als besonders fest haftende Parasiten-Moleküle solcher Art sind die „Kontaktgifte" berüchtigt, die sich infolge besonders hoher chemischer Affinität geradè an den wirksamsten Teilen der Katalysatoroberfläche festsetzen und ihn so in einen bleibenden Lähmungszustand versetzen können.

In gewissen Fällen lassen sich die eintretenden Verzögerungseffekte, besonders solche durch entstehende Reaktionsprodukte, quantitativ auch derart darstellen, daß die normale Reaktionsgeschwindigkeit G mit wachsender Menge dieser Reaktionsprodukte abnimmt, d. h. $G' = \frac{G}{(C\,Bl)}$. In diesen Fällen handelt es sich anscheinend nicht[2]) um Blockierungserscheinungen, sondern um das Auftreten rückläufig gerichteter Teilprozesse in der Reaktionsschicht am Katalysator.

Diese Ausführungen seien nicht beendet, ohne die Deutung der beobachteten Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten zu berühren.

Daß besonders geringe Temperaturabhängigkeit auf das Vorwalten von Strömungsprozessen schließen läßt, wurde schon erwähnt, ebenso, daß exponentieller Anstieg der Umsatzgeschwindigkeit mit steigender Temperatur einen der Teilvorgänge am Katalysator als langsamsten erkennen läßt. Bisher hat man nun gewöhnlich in der üblichen Weise aus dieser exponentiellen Formel den Wert einer Energiegröße Q ermittelt und diese als Aktivierungswärme jenes geschwindigkeitsregelnden langsamsten Teilvorganges gedeutet. Im allgemeinen ist aber diese Folgerung nicht berechtigt: eine genauere Betrachtung zeigt, daß auch die Temperaturkoeffizienten aller vorhergehender Teilprozesse den Wert des gemessenen Koeffizienten mit beeinflussen. Ist z. B. die Umlagerung des Zwischenkomplexes am Katalysator der langsamste Prozeß, so wird die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur nicht lediglich durch die Geschwindigkeitserhöhung jener Umlagerung bestimmt, sondern auch dadurch, daß die Menge des vorhandenen Zwischenkomplexes selbst unter Umständen von der Temperatur abhängt. Noch verwickelter wird die Natur des Temperaturkoeffizienten, wenn Desorptionsprozesse vom Typ 4 den Gesamtumsatz maßgeblich beeinflussen. Im allgemeinen wird die aus der exponentiellen Geschwindigkeitszunahme ermittelte Energiegröße das arithmetische Mittel aller Aktivierungswärmen der vorangegangenen Teilprozesse darstellen.

Dieser kurze, im Hinblick auf die Vielfältigkeit des Themas nur skizzenhaft gegebene Überblick[1]) läßt erkennen, daß nur sorgfältige Messung katalytischer Umsetzungsgeschwindigkeiten unter weitgehender Variierung von Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit dazu führen kann, die geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgänge herauszupräparieren und die Zergliederung des Reaktionsgeschehens in Stufenvorgänge zu versuchen.

Fragt man sich nach dem heuristischen Wert derartiger Untersuchungen, so scheint er nach zwei Richtungen hin zu liegen. Einerseits können sie nämlich gewisse Anhaltspunkte geben über die Natur und Stabilität der Zwischengebilde zwischen Katalysator und reagierenden Molekülen; so kann ein Vergleich zwischen der Bildungs- oder Zerfallgeschwindigkeit bestimmter Verbinbindungen und der Geschwindigkeit des katalytischen Umsatzes dazu dienen, die Zwischenverbindungen als solche zu identifizieren. Dieses Verfahren einer kinetischen Analyse wurde z. B. bei einer Untersuchung von Mittasch, Kuß und Emert[2]) über den Zerfall des Ammoniaks an Eisen mit Erfolg angewendet. Auch sind durch

[1]) Je rascher die desorbierten Moleküle abtransportiert werden, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit ihrer „Rück-Adsorption" am Katalysator.

[2]) Bei geringer Adsorption der Ausgangsstoffe, starker Adsorption der Reaktionsprodukte läßt sich auch diese Formel im Sinne einer Blockierung (wie oben) deuten, vgl. hierzu Hinhselwood, loc. cit., sowie G. M. Schwab und E. Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. B 1, 85.

[1]) Ein umfassender Überblick über die kinetische Systematik heterogener, katalytischer Gasreaktionen ist in einer kürzlich erschienenen Arbeit von G. M. Schwab und E. Pietsch (Ztschr. physikal. Chem. B, 1, 385ff.) gegeben.

[2]) Ztschr. Elektrochem. 34, 829 (1928).

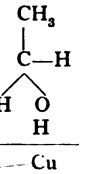
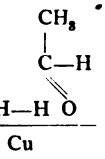
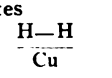
Digitized by Google

die Feststellung, welcher Teilprozeß als langsamster abläuft, gewisse qualitative Rückschlüsse auf die Stabilität der Zwischenverbindungen möglich, indem z. B. Langsamkeit der Prozesse vom Typ 2 für sehr geringe Stabilität, Langsamkeit der Prozesse vom Typ 3 für relativ hohe Stabilität des Zwischenkomplexes sprechen.

Andererseits geben derartige kinetische Untersuchungen aber auch direkt praktische Winke für die Möglichkeiten, die Ausbeuten bei katalytisch verlaufenden Gasreaktionen zu steigern. So erkennt man sofort die Wertlosigkeit einer Drucksteigerung als Mittel zur Geschwindigkeitssteigerung in Fällen, in denen von einer bestimmten Druckschwelle ab die Reaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung wird. Da dieser Fall besonders rasch bei relativ stabilen Zwischengebilden eintritt, so ist in Fällen, in denen aus Gleichgewichtsgründen Hochdruckverfahren als zweckmäßig betrachtet werden, die Wahl von Katalysatoren zu empfehlen, die möglichst instabile Zwischenkomplexe mit den Reaktionsgasen liefern; offenbar sind aus diesen Gründen bei der Hochdruck-NH_3-Synthese Eisen- oder Osmium-Katalysatoren, die mit elementarem Stickstoff bisher keine Nitridbildung zeigen, Aluminium- und Magnesium-Kontakten vorzuziehen. Wird ein Vorgang vom Typ 4 als geschwindigkeitsregelnd erkannt, so wird Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in vorteilhafter Weise den Umsatz beschleunigen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die kinetische Analyse des Reaktionsverlaufes katalytischer Gasreaktionen nicht unmittelbar zur Auffindung hervorragender Kontaktsubstanzen führt; immerhin gibt sie aber Winke dafür, auf welche Weise durch entsprechende Herstellungsweise der Kontakte und geeignete Betriebsführung Höchstleistungen aus einem gegebenen Katalysator herauszuholen sind und in welcher allgemeinen Richtung nach gut wirkenden Katalysatorsubstanzen zu suchen ist.

Schema der Stufenprozesse eines katalytischen Umsatzes.

		Temperaturkoeffizient	Ordnung
1.	Abtransport von $CH_3 \cdot CH_2OH$-Molekülen zum Kontakt (Cu)	klein	1.
2.	Bildung des Zwischenkomplexes  Teilweise Blockade durch H_2 u. CH_3CHO oder Fremdstoffe	groß	1.
3.	Umlagerung des Zwischenkomplexes in 	groß	nullte (bis erste)
4.	Desorption (Zersetzung) des Komplexes 	groß	nullte (bis erste)
5.	Abtransport von $CH_3 \cdot CHO$ u. H_2 in den Gasraum	klein	nullte (bis erste)

(Eingegangen 26. Februar 1929.)

CHEMISCHES UND OPTISCHES VERHALTEN DER REAKTIONSFÄHIGEN ORGANISCHEN GRUPPEN.

Von *A. Dadieu.*

(Aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz.)

I. Einführung.

Es ist eine auffallende Tatsache, daß diejenigen Atome und Gruppen, die sich in der organischen Chemie durch größere Reaktionsfähigkeit auszeichnen (Halogene, O, OH, NH_2, NO, NOH, NO_2, $-C=C-$, COOH, CO, CN, COOR, COR, R, $-R=$ Alkyl bzw. Aryl $---N=N--$ usw., kurz jene Gruppen, die der Organiker als „ungesättigt", „negativierend" bzw. „positivierend" charakterisiert), bei Einführung in indifferentere Moleküle (etwa Kohlenwasserstoffe) auch die physikalischen Eigenschaften dieser Moleküle in ganz bestimmter — bei den einzelnen Gruppen ähnlicher — Weise verändern. So werden z. B. Lichtabsorption, Molrefraktion, Molvolumen und Verbrennungswärme durch Einführung solcher Gruppen weitgehend beeinflußt, und zwar meist in einem Sinne, der einer Lockerung der Bindungen in diesen Molekülen entspricht. Da nun das chemische Verhalten der Gruppen durch die Art ihrer Valenzbetätigung bedingt ist und auch die genannten physikalischen Wirkungen durch Veränderung der Bindungsfestigkeit gedeutet werden, ist anzunehmen, daß alle Eigenschaften der Atome und Gruppen (mit Ausnahme ihrer Masse und der anderen nichtbeeinflußbaren Eigenschaften) letzten Endes auf die ihnen eigentümliche Art der Valenzbetätigung zurückgehen. Eine vollkommene und quantitative Valenztheorie müßte daher sowohl die physikalischen Wirkungen solcher Substituenten zu berechnen gestatten, als auch über ihr chemisches Verhalten quantitative Voraussagen erlauben. So

Digitized by Google

müßte es z. B. möglich sein, die dirigierende Wirkung der Gruppen im Benzolkern aus ihren Valenzeigenschaften abzuleiten bzw. die Mengenverhältnisse der einzelnen unter bestimmten Versuchsbedingungen gebildeten Isomeren exakt zu berechnen. Ebenso würden die Stellen und das Ausmaß des Angriffes etwa einer Nitriersäure berechnet werden können u. a. m. Bekanntlich existiert eine solche Valenztheorie noch nicht, und es dürfte auch kaum gelingen, mit Hilfe rein chemischer Methoden dem Problem quantitativ wesentlich näher zu kommen, da exakte Messungen solcher Art äußerst schwierig, meist aber überhaupt nicht durchzuführen sind.

Andererseits aber könnte man daran denken, im Sinne des oben angedeuteten Zusammenhanges aus den relativ leicht meßbaren physikalischen Wirkungen der reaktionsfähigen Gruppen auf ihre chemische Eigenart quantitative Rückschlüsse zu ziehen.

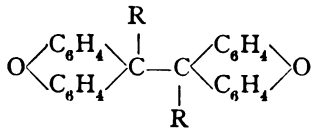
Die vorliegende Arbeit möchte einen Versuch in dieser Richtung unternehmen. Sie soll nämlich zeigen, daß tatsächlich zwischen chemischem Verhalten gewisser Gruppen und ihrer Wirkung auf das Absorptionsspektrum organischer Moleküle ein innerer Zusammenhang besteht, daß also umgekehrt ein Rückschluß von gemessener physikalischer Wirkung auf die chemische Eigenart grundsätzlich berechtigt ist. Daraufhin wird versucht werden, über Valenzeigentümlichkeiten der einzelnen reaktionsfähigen Gruppen auf Grund ihrer spektroskopischen Wirkung speziellere Aussagen zu machen.

Daß unter den physikalischen Eigenschaften gerade die Wirkung auf das Absorptionsspektrum herangezogen wird, hat seinen Grund erstens darin, daß dieses auf konstitutive Einflüsse besonders empfindlich reagiert, und zweitens darin, daß auf diesem Gebiete eigene Messungen des Verfassers zur Verfügung stehen.

2. Negative Natur und chemische Reihungsversuche der reaktionsfähigen organischen Gruppen.

1. Tatsachen. Der größte Teil der oben angeführten reaktionsfähigen Gruppen gehört zu den in der organischen Chemie als „negativ" bezeichneten Substituenten. Wie F. Henrich[1]) zeigt, haben auch die sogenannten „ungesättigten" Radikale immer negativierende Wirkung, so daß für die folgenden Betrachtungen, außer der geringen Anzahl positiver, die Gesamtheit der negativen Gruppen herangezogen werden muß. Als deren Hauptkennzeichen gilt die Fähigkeit, bei Einführung in irgendein organisches Molekül benachbarte H-Atome „aufzulockern", das heißt unter Umständen durch Metall ersetzbar zu machen. In der Größe der negativierenden Wirkung resp. in der Größe der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Substituenten bestehen große Unterschiede, jedoch ist es bisher nicht gelungen, sie quantitativ festzulegen. Bei der großen Bedeutung, die speziell der negativen Wirkung bei Substitutions- und Additionsreaktionen zukommt, ist jedoch schon eine qualitative Reihung der Gruppen von Wert, und dementsprechend ist schon mehrfach versucht worden, derartige „Spannungsreihen" der negativen Atome und Gruppen aufzustellen:

a) J. B. Conant, L. F. Small und A. W. Sloan[1]) bestimmen aus dem Dissoziationsgrad von substituierten Dixanthylen in freie Radikale die Wirkung verschiedener Substituenten. In der Verbindung



(R = H = Dixanthyl)

wird R systematisch variiert und die dann erfolgende Dissoziation in freie Radikale aus der Lösungsfarbe bei bestimmter Temperatur, sowie aus der Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption an der Luft (die freien Radikale bilden unter O-Aufnahme Peroxyde) beurteilt. Hinsichtlich ihrer dissoziationsverstärkenden Wirkung kann man die untersuchten Substituenten in folgende Gruppen einteilen:

1. H------- keine Dissoziation in freie Radikale; Dixanthyl selbst zeigt keine der Eigenschaften einer in freie Radikale dissoziierenden Äthanverbindung.

2. CH_3, C_2H_5, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, C_6H_{13}, Isoamyl } färben sich nur bei Erhitzen auf 140° und absorbieren sehr langsam Sauerstoff.

3. $(CH_3)_2\,CH \cdot CH_2$, $C_{10}H_7 \cdot CH_2$ } die Lösungen färben sich erst bei Erwärmen auf 80 bis 100° und addieren rasch Sauerstoff.

4. $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)(C_2H_5)CH$ } die Lösungen sind bei 25° stark gefärbt und addieren augenblicklich Sauerstoff.

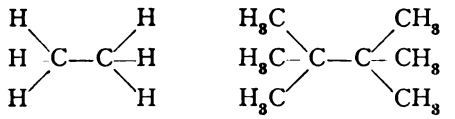
Bezüglich ihrer bindungslockernden Wirkung läßt sich also nur eine Gruppeneinteilung der untersuchten Radikale angeben. Eine quantitative Bestimmung des Dissoziationsgrades etwa auf Grund spektrophotometrischer Messung der Lösungsfarbe müßte eine ins einzelne gehende Reihung liefern.

Ähnliche Verhältnisse liegen bekanntlich auch in der Triphenylmethanreihe vor. In der Verbindungsfolge:

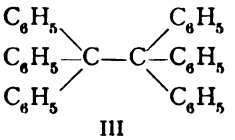
[1]) Ber. 32, 668 (1899).

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1743 (1926).

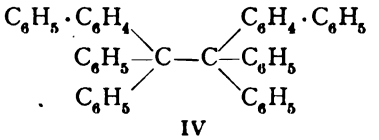
Digitized by Google



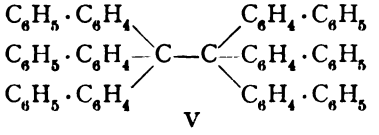
I II



III



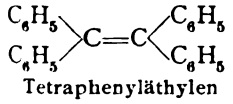
IV



V

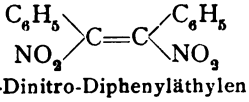
zeigt sich ebenfalls der bindungslockernde Einfluß der verschiedenen Substituenten. Während in I die C—C-Bindung sehr fest und in II vollkommen undissoziiert ist, zeigt III merkliche, IV starke Dissoziation, und V ist auch in festem Zustand vollkommen gespalten.

Hierher gehört auch das Verhalten einiger analoger Äthylenderivate:



Tetraphenyläthylen

und



α-Dinitro-Diphenyläthylen

addieren trotz der im Molekül vorhandenen Doppelbindung kein Brom; offenbar deshalb, weil sonst unstabile, dem Hexaphenyläthan analoge Komplexe entstehen würden, deren C—C-Bindung so stark gelockert wäre, daß sie voraussichtlich in freie Radikale vom Typus des Triphenylmethyls zerfallen würden. Das entstehende Molekül wäre somit sehr energiereich, die Addition könnte nur unter Energieaufnahme vor sich gehen (während sonst die Bromanlagerung ein exothermer Prozeß ist), d. h. sie tritt freiwillig überhaupt nicht ein.

Aber nicht nur C_6H_5 und NO_2, auch die Halogene haben eine derartige Wirkung. H. Biltz[1]) zeigte, daß bei Äthylenderivaten, die schon stark mit Halogen beladen sind, zwar eine weitere Addition von Halogen an die Doppelbindung erfolgt, jedoch viel schwerer als unter normalen Bedingungen[2]). Auch diese Tatsachengruppe führt zu einer ganz groben Reihung einiger negativer Gruppen: NO_2 und C_6H_5 wirken danach in höherem Maße bindungslockernd als die Halogene.

b) M. S. Kharash und R. Marker[1]) geben folgende Methode zur Ermittlung des relativen Grades der Elektronegativität organischer Radikale an: es werden unsymmetrische Hg-Alkylverbindungen hergestellt und diese mit HCl zersetzt. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:

$$RHgR' + HCl \rightarrow RHgCl + R'H;$$

von den zwei an Hg gebundenen Alkylen wird dasjenige als das negativere betrachtet, das zuerst vom Hg abdissoziiert, sich mit dem H-Ion vereinigt und einen Kohlenwasserstoff bildet. Radikale, die in ihrer Negativität sehr nahe beieinander liegen, geben zwei verschiedene Produkte; z. B. entsteht aus dem Butyl-Hg-Propyl ein Gemenge von Butyl-HgCl und Propyl-HgCl, wogegen Butyl-Hg-Methyl quantitativ in Methan und Butyl-HgCl zerlegt wird. Durch entsprechende Variation der Radikale R und R' war es möglich, den Grad der Elektronegativität zu ermitteln. Aus den Versuchsergebnissen ist folgende Reihung abzulesen:

$$\left.\begin{matrix} o\text{-}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4 \\ CH_3\cdot C_6H_4 \\ C_{10}H_7 \\ (CH_3)_3C_6H_2 \end{matrix}\right\} > C_6H_5 > CH_3 > C_2H_5 \simeq \simeq C_6H_5\cdot CH_2 > C_3H_7 \simeq C_4H_9.$$

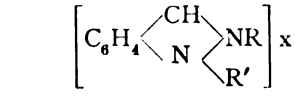
Hierher gehören auch die Arbeiten von J. v. Braun[2]), sowie von K. v. Auwers und W. Pfuhl[3]) „Über die Haftfestigkeit organischer Radikale an Stickstoff". In der zitierten und einigen früheren Arbeiten prüft J. v. Braun die Haftfestigkeit verschiedener Gruppen nach folgender Methode: von drei Radikalen, die an das gleiche N-Atom gebunden sind, wird die lockerste durch Einwirkung von Bromcyan abgespalten, z. B.

$$R_3N + BrCN \rightarrow R_3N\langle^{Br}_{CN} \rightarrow R_2N\cdot CN + BrR.$$

Setzt man die Haftfestigkeit verkehrt proportional der Affinitätsbeanspruchung[3]), so ergibt sich für letztere folgende Reihe:

$$CH_2=CH-CH_2 > C_6H_5\cdot CH_2 > CH_3 > > C_2H_5 \simeq CN\cdot CH_2 \simeq C_2H_5\cdot COO\cdot CH_2 > > C_3H_7 > C_3H_7\,(iso) > C_4H_9 > C_6H_5.$$

K. v. Auwers und W. Pfuhl[3]) untersuchen die Spaltung quartärer Indazoliumsalze



bei höherer Temperatur, indem sie die ent-

[1]) Lieb. Ann. **296**, 231, 263 (1897).

[2]) Im Sinne der „Theorie der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung" würde man diese Erscheinung folgendermaßen auslegen: durch die starke Valenzbeanspruchung der Radikale C_6H_5 und NO_2 wird die Äthylenbindung „inaktiv"; die Halogene mit ihrer geringeren Affinitätsbeanspruchung setzen die Aktivität nur stark herab.

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 3130 (1926).

[2]) Ber. **40**, 3933 (1907).

[3]) Ber. **58**, 1360, **57**, 1054.

Digitized by Google

Tabelle 1.

ortho-substit. Gruppe	NO_2	Br	J	Cl	COOH	OH	CH_3	H	NH_2
K bei 25°	$6{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}45\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}32\cdot10^{-3}$	$1{,}26\cdot10^{-3}$	$1{,}10\cdot10^{-3}$	$1{,}25\cdot10^{-4}$	$6{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$

stehenden Spaltbasen in Form ihrer Pikrate nachwiesen. Die Methode ist komplizierter als die Braunsche, da die beiden Radikale an zwei verschiedenen, nicht ganz gleichwertigen N-Atomen haften, gestattet aber durch Vertauschung der Radikale eine verläßliche Kontrolle und ergibt (die Spaltbasen werden grob quantitativ bestimmt) eine zahlenmäßige Beurteilung der relativen Haftfestigkeiten. Nachstehende Reihe der Valenzbeanspruchung kann aufgestellt werden:

$$CH_2=CH-CH_3 > C_6H_5\cdot CH_3 \simeq \simeq Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_3(o) > Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_3(p) > > CH_3 > C_2H_5 > C_4H_9(n) > > C_3H_7(n) \simeq C_3H_7(iso).$$

Schließlich soll noch eine Arbeit von A. Steopeo[1]) Erwähnung finden, in der er u. a. im Hinblick auf die obigen Arbeiten die Ansicht ausspricht, daß es eine bestimmte Reihenfolge der Gruppen nach ihrer Affinitätsbeanspruchung zwar geben müsse, daß sie aber nur für die unverbundenen Radikale gültig sei. Sind letztere aber an andere Atome und Gruppen gebunden, dann ist der Einfluß ein reziproker, und es ergeben sich Widersprüche bei Reihungsversuchen.

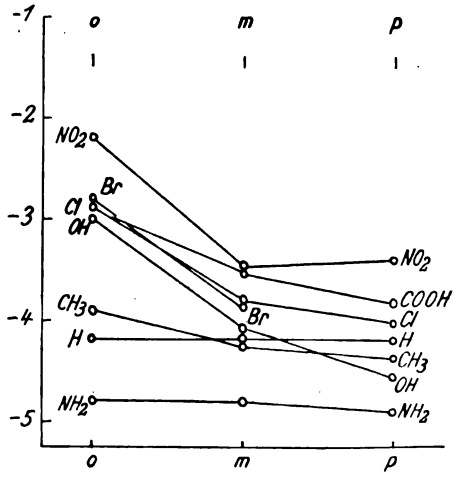


Fig. 1.

c) Einen anderen Weg schlägt H. J. Lucas[2]) ein; er versucht eine Reihung der negativen Gruppen aus den Dissoziationskonstanten der p-substituierten Benzoesäurederivate abzuleiten und kommt dabei zu folgender Aufeinanderfolge:

$$NO_2 > COONH_2 > COOH > Cl > Br = H > > O\cdot C_2H_5 > CH_3 > OCOCH_3 > OCH_3 > > OH > NH_2 > NHCH_3 > N(CH_3)_2.$$

[1]) Bulet. Stiinte Bucurestu 28, 87; C 1926/II 875.
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1827 (1926).

Um zu zeigen, daß dieser Reihung eine allgemeine Gültigkeit nicht zukommen kann, sind in Tabelle 1 die aus den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (5. Auflage 1913) entnommenen Werte für die Dissoziationskonstante (K) der o-substituierten Benzoesäurederivate angeführt. Wie sich die Reihenfolge der Gruppen allein mit ihrer Stellung im Molekül ändern kann, zeigt übersichtlich Fig. 1, in der die dekadischen Logarithmen der Dissoziationskonstanten verschiedener Benzoesäurederivate in Abhängigkeit von der Stellung der Substituenten (o, m, p) wiedergegeben sind.

Aus den Dissoziationskonstanten verschiedener substituierter Säuren ließen sich noch eine Anzahl derartiger Ergebnisse ableiten; hier mögen nur noch einige, die negative Wirkung der Halogene betreffende Tatsachen Erwähnung finden. Während z. B. in der Reihe der Monohalogenessigsäuren

$CH_2Cl\cdot COOH$	$CH_2Br\cdot COOH$	$CH_2J\cdot COOH$
$k = 1{,}5\cdot10^{-3}$	$k = 1{,}38\cdot10^{-3}$	$k = 7{,}5\cdot10^{-4}$

die Negativität vom Chlor zum Jod deutlich abnimmt und die Wirkung bei den o-Halogenbenzoesäuren (vgl. Tabelle 1) ungefähr gleich ist, findet bei den α-Halogenzimtsäuren eine deutliche Umkehrung in der Wirkung des Cl und Br statt:

$C_6H_5\cdot CH=CCl\cdot COOH$	$C_6H_5\cdot CH=CBr\cdot COOH$
$k = 1{,}20\cdot10^{-3}$	$k = 1{,}0\cdot10^{-2}$

2. Diskussion der Reihungsversuche. Die im vorhergehenden Abschnitt angeführten, zur Reihung organischer Gruppen herangezogener Methoden gehen sämtlich vom gleichen Grundgedanken aus: aus der Leichtigkeit, mit der bestimmte, den Gruppen benachbarte Bindungen unter äußeren Einflüssen gelöst werden, wird ein Rückschluß auf den Lockerungsgrad der Bindung gezogen. Als äußere Einflüsse kommen in Betracht:

a) Höhere Temperatur:

1. Methode Auwers-Pfuhl; Spaltung von quartären Indazoliumsalzen bei höherer Temperatur.

2. Methode Conant, Small-Sloan; Aufspaltung von Dixanthylderivaten in freie Radikale durch Temperaturerhöhung.

b) Heranbringung anderer Moleküle, die eine Umsetzung bewirken:

1. Methode v. Braun; Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

2. Methode Kharash-Marker; Einwirkung von HCl auf unsymmetrische Hg-Alkylverbindungen.

3. Methode H. Lucas; Einwirkung von H_2O auf substituierte Säuren, Bestimmung der Menge der H_3O^+-Ionen aus der Dissoziationskonstante. Die Leichtigkeit der Aufspaltung einer Bindung

Digitized by Google

wird aus der Menge der auftretenden Spaltprodukte beurteilt. Insofern der Reaktionsverlauf ein einseitiger ist (v. Braun, Kharash und Marker) oder eine quantitative Bestimmungsmethode vorhanden ist und angewendet wurde, kommt man zu zahlenmäßigen Angaben und detaillierten Reihungen. Wird die Menge der Spaltprodukte nur qualitativ bestimmt (Conant, Small, Sloan), dann gelangt man nur zu einer rohen Einteilung in Gruppen.

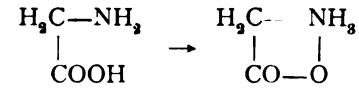
In einer Reihe von Fällen ist die Anwendung der Methoden auf bestimmte Gruppen von Radikalen beschränkt; so liefern z. B. die Methoden Auwer, v. Braun, sowie Kharash-Marker nur Reihungen für Alkyle und Aryle.

Eine exakte Bestimmung der Spaltprodukte stellt die Messung der Dissoziationskonstanten der Säuren dar. Da die Methode fast auf sämtliche Atome und Gruppen anwendbar ist, liefert sie nahezu vollständige Reihen der negativen Gruppen. Bei der großen Wichtigkeit, die somit dieser Methode zukommt, dürfte eine Diskussion über Berechtigung und Grenze ihrer Anwendbarkeit bei der Beurteilung der negativen Wirkung von Substituenten am Platze sein:

Wenn definitionsgemäß die negativierende Wirkung in einer Auflockerung benachbarter H-Bindungen besteht, die Dissoziationskonstante andererseits ein Maß für die bei Auflösung der Säure entstandene Zahl der H_3O^+-Ionen bildet, dann muß die Erhöhung der Dissoziationskonstante durch einen Substituenten ein Maß für dessen negative Wirkung sein. Diese Annahme enthält aber die Voraussetzung, daß die Zahl der auftretenden H_3O^+-Ionen ein eindeutiges reziprokes Maß für die Festigkeit der H-Bindung sein müsse. Da aber der Zerfall der Säure in Ionen von der freien Energie der Reaktion:

$$\text{Säure} + nH_2O \rightarrow [\text{Anion} + n'H_2O] + [H_3O^+ + n''H_2O]$$

abhängen wird, so kommen neben der Spaltungsarbeit für die H-Bindung und der Bildungswärme des H_3O^+-Ions sicherlich auch die Hydratationswärmen von Anion und Kation in Betracht. Der Einfluß des Kations fällt, da dieses in allen Fällen gleich bleibt, heraus; nicht aber der des Anions, dessen Hydratationswärme also neben der Festigkeit der H-Bindung für die Dissoziationskonstante maßgebend sein wird. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß neben den Unterschieden in der Festigkeit der H-Bindung die Unterschiede in den Hydratationswärmen nicht wesentlich ins Gewicht fallen werden, solange man die Vergleiche bei ein und demselben Grundmolekül (Essigsäurereihe, Benzoesäurereihe usw.) durchführt. Immerhin ist aber zu erwarten, daß bei genauer Kenntnis der Hydratationswärmen da und dort Umstellungen sich als nötig erweisen werden. Erlaubt also die Messung der Dissoziationskonstanten, solange die Hydratationswärmen nicht bekannt sind, keine exakte quantitative Bestimmung der negativierenden Wirkung eines Substituenten, so dürfte sie trotzdem sowohl hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf fast alle organischen Gruppen, als auch hinsichtlich der Verläßlichkeit ihrer Ergebnisse, vorläufig die brauchbarste unter den angeführten Methoden darstellen. Vollkommen falsche Resultate ergeben sich aber bei Anwendung dieser Methode bei der Ermittlung der Wirkung der NH_2-Gruppe. Diese reagiert nämlich mit der COOH-Gruppe unter Bildung innerer Ammoniumsalze, was etwa durch nebenstehendes Schema veranschaulicht werden kann:



An dieser Stelle möge nun eine die Terminologie der organischen Gruppen betreffende Bemerkung Platz finden. Zu einer Einteilung in „negative" und „positive" Gruppen kommt man, indem man die Größe der negativen Wirkung auf H bezieht und diesen als Nullpunkt ansetzt. Sämtliche Gruppen, die weniger negativ sind als H, gelten in diesem Sinne als positiv. Da aber, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, eine Reihe von Gruppen bei dieser Auffassung — je nach der Stellung im Molekül — positiv oder negativ fungieren kann, so kommt einer solchen Unterscheidung nur ein bedingter Wert zu. Es dürfte daher zweckmäßiger sein, die Einteilung in positive und negative Gruppen überhaupt fallen zu lassen und nur mit einer relativ negativen Wirkung zu arbeiten.

Weiter dürfte die historisch begründete Definition der negativen Wirkung heute nicht mehr ganz zweckmäßig und vor allem zu enge gefaßt sein. Es ist nämlich nicht einzusehen, warum die negative Wirkung sich spezifisch auf die H-Bindung erstrecken und nur diese auflockern soll. Wie aus den angeführten Tatsachen hervorgeht, wirken negative Gruppen auch auf andere Bindungen lockernd, und es ist daher theoretisch befriedigender, ganz allgemein jene Gruppen als negativ zu bezeichnen, die die Fähigkeit besitzen, benachbarte Bindungen aufzulockern. Alle oben besprochenen Reihungen der organischen Gruppen nach „Haftfestigkeit" bzw. „Affinitätsbeanspruchung", „Negativität" und „Elektronegativität" waren ja, wie gezeigt wurde, Reihungen nach der bindungslockernden Wirkung, also im Sinne der eben gegebenen Definition eine Reihung nach der Größe der Negativität.

Als Gesamtergebnis aller Reihungsversuche kann man zusammenfassen: es ist nicht möglich, eine allgemein gültige Reihe der negativen Gruppen aufzustellen. Die Größe der negativen Wirkung ist keine Konstante, sondern hängt von verschiedenen Umständen ab; sie ändert sich mit der Stellung im Molekül, mit eventuell vorhandenen Nachbargruppen und mit der Natur des Grundmoleküls.

Digitized by Google

III. Einfluß „negativer" Gruppen auf das Absorptionsspektrum organischer Verbindungen.

Die bei Einführung reaktionsfähiger Gruppen in ein organisches Molekül auftretenden Veränderungen des Absorptionsspektrums können grundsätzlich zweierlei Art sein: a) entweder der Typus der Absorptionskurve (eine bestimmte Grundform) bleibt erhalten, und die Veränderungen bestehen nur in einer Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Banden oder aber b) der Typus des Absorptionsspektrums wird von Grund auf verändert, und hinsichtlich Zahl sowie Anordnung der Banden besteht keine Übereinstimmung mit dem Spektrum des Grundmoleküls mehr.

Nur der Fall a) ist zum quantitativen Studium des Einflusses der Gruppen geeignet, da nur die Abweichungen der Bandenform von einer gegebenen Grundform gemessen werden können. Bleibt diese Grundform nicht erhalten (Fall b), dann fehlt das Bezugssystem, auf das die Messungen bezogen werden können. Um die Abweichungen von der Grundform zum Zwecke des Vergleiches charakterisieren und den Substituenten Zahlen zuordnen zu können, hat

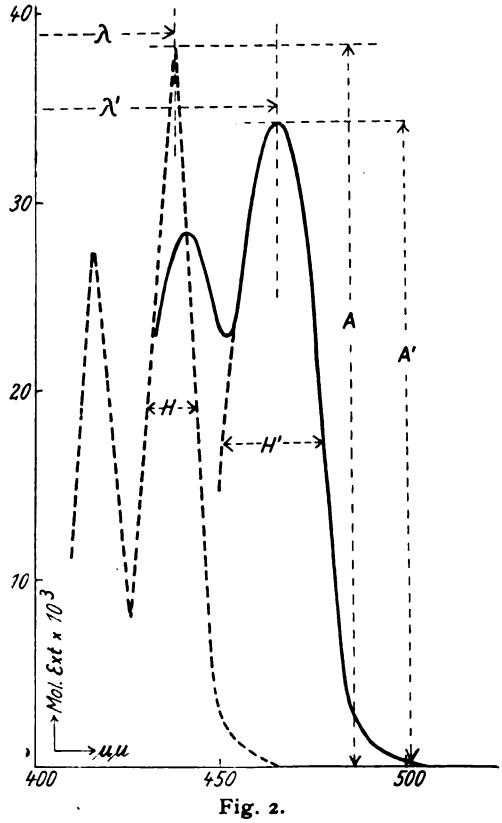


Fig. 2.

der Verfasser in seinen Arbeiten[1]) die in Fig. 2 an einem Beispiele näher erklärten Meßgrößen verwendet. Die beiden Kurven stellen die im Sichtbaren liegenden Absorptionsbanden des Perylens $C_{20}H_{12}$ (gestrichelte Kurve), sowie des 3,9-Perylendicarbonsäurediäthylesters $C_{20}H_{10}(COO \cdot C_2H_5)_2$ (voll ausgezogene Kurve) in 5×10^{-6} norm. benzolischer Lösung dar. Als Abszisse ist die Wellenlänge in $\mu\mu$ aufgetragen, in der Ordinate als Maß für die Intensität der Absorption der molare Extinktionskoeffizient A.

Die Verschiebung der Banden (betrachtet wird nur die längerwellige der beiden Banden) wird durch den Unterschied in der Lage der Absorptionsmaxima $\lambda - \lambda'$ in $\mu\mu$ gemessen.

Die Verbreiterung wird durch die Differenz der „Halbwertsbreiten" (diejenige Breite, bei der die Intensität der Bande auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgesunken ist) $H - H'$ ebenfalls in $\mu\mu$ dargestellt.

Die Intensitätsänderung wurde einfach durch die Differenz der molaren Extinktionen $A - A'$ an der Stelle des Absorptionsmaxima wiedergegeben. Für Vergleichszwecke bei verschiedenem Grundmolekül müßte man die relative Intensitätsänderung, d. h. den Ausdruck $\frac{A - A'}{A}$ heranziehen (für die Verbreiterung wäre entsprechend der Ausdruck $\frac{H - H'}{H}$ zu benutzen).

Soll nun der Einfluß negativer Atome und Gruppen rationell studiert werden, dann ist folgender Weg anzuwenden: man führt die aktiven Substituenten der Reihe nach an Stelle eines H in einen Kohlenwasserstoff ein (Kohlenwasserstoff deshalb, um nicht durch den gegenseitigen Einfluß der Substituenten die Verhältnisse anfänglich zu kompliziert zu gestalten) und registriert den Einfluß der Gruppen etwa auf die oben angeführten Parameter unter möglichst gleichartigen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel, gleiche molare Konzentration).

Sucht man unter dem vorhandenen experimentellen Material nach Meßreihen, die diesen Bedingungen entsprechen, so findet man nur wenige geeignete Arbeiten. Die ältere Literatur enthält keine Intensitätsmessungen, wodurch auch die Angaben über die Lageveränderung der Banden an Wert einbüßen (besonders bei breiteren, stark verwaschenen Banden ist die Lage des Maximums nicht genau festzustellen). Man kann nur allgemeine Züge entnehmen, so etwa die Tatsache, daß z. B. die Gruppen NH_2 und NO_2 immer stark rotverschiebende, d. h. bathochrome Wirksamkeit aufweisen, oder daß Phenyl und NO_2 auffallend starke Verbreiterung hervorrufen.

Brauchbares Material liefern dagegen die Arbeiten V. Henris[1]) und G. Scheibes[2]) an Benzolderivaten, H. de Laszlos[3]) an Naphthalinderivaten, sowie die zu diesem Zwecke durchgeführten Ab-

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **135**, 347 (1928); Abt. B. **2**, 253 (1929).

[1]) Journ. de Phys. et le Radium **3**, 180 (1922).
[2]) Ber. **59**, 2617 (1928).
[3]) Proc. Roy. Soc. A, **111**, 355 (1926).

Digitized by Google

sorptionsmessungen des Verfassers[1]) an Perylen und seinen Derivaten. Das entsprechende Tatsachenmaterial ist in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Substituent	Verschiebung $\lambda - \lambda'$	Verbreiterung $H - H'$
CN	20	3
$COO \cdot C_6H_5$	27	4
NH_2	33	8
$CO \cdot CH_3$	35	7
COC_6H_5	48	10
NO_2	51	23

Tabelle 2 (die darin enthaltenen Angaben wurden aus der Arbeit G. Scheibes zusammengestellt) bringt die Verschiebung der bei 200 $\mu\mu$ gelegenen Benzolbande durch einige Substituenten, sowie einige qualitativ zu wertende Relativzahlen für den Grad der Verbreiterung. Genaue Werte für die Verbreiterung konnten nicht gegeben werden, weil Zahlenwerte für die molare Extinktion in dieser Arbeit nicht angegeben sind und die kleinen, in logarithmischem Maßstab dargestellten Figuren eine exakte Ermittlung nicht gestatten.

Tabelle 3.

Substituent	Verschiebung $\lambda - \lambda'$	Verbreiterung
CH_3	5	?
Cl	7	sehr gering
Br	8	gering
CN	14	„
OH	16	?
COOH	25	stark
NH_2	41	?
NO_2	?	sehr stark

Tabelle 3 macht entsprechende, der zitierten Arbeit H. de Laszlos entnommene Aussagen über die durch einige in β-Stellung eingeführte Substituenten hervorgerufene Verschiebung der langwelligsten Naphthalinbande. Bei den Angaben bezüglich der Verbreiterung sind einige Bemerkungen H. de Laszlos über den Charakter des Gesamtspektrums verwertet.

Tabelle 4.

Bande 1 438 $\mu\mu$				Bande 2 416 $\mu\mu$	
Substituent	$\lambda - \lambda'$	$H - H'$	$A - A'$	Substituent	$\lambda - \lambda'$
Cl	13	4	0	Cl	13
Br	16,5	4,5	0	Br	14
$CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$	21,5	25	7000	CN	20
$CO \cdot C_6H_5$	25	23	6000	$CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3(p)$	21
CN	26	4	0	$COO \cdot C_2H_5$	24
$COO \cdot C_2H_5$	27	15	4000	$CO \cdot C_6H_5$	26
$CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl(p)$	29	24	6000	$CO \cdot C_2H_5$	27
$CO \cdot C_2H_5$	29,5	16,5	7000	$CO \cdot C_3H_7$	27,5
$CO \cdot C_3H_7$	30	17	6500	$CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl(p)$	30
$CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(o)$	34	27	7000	$CO \cdot CH_3$	34
$CO \cdot CH_3$	34,6	14	5000	$CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(o)$	35
NO_2[2])	46	30	14000	NH_2	48
NH_2[2])	51,5	16,5	7000	NO_2	49

[1]) l. c.
[2]) 3,10-Derivate.

Tabelle 4 bezieht sich auf eigene Messungen des Verfassers an Perylenderivaten und bringt Zahlen für Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Perylenbande bei 438 $\mu\mu$, sowie über die Verschiebung der bei 416 $\mu\mu$ gelegenen Bande durch eine Reihe von Substituenten in 3,9- bzw. 3,10-Stellung.

Zusammenfassend lassen sich aus dem in den Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellten Tatsachenmaterial folgende Aussagen machen:

a) Eine für alle Fälle gültige Reihung der Gruppen nach ihrer bathochromen Wirkung läßt sich nicht durchführen. Die Größe der Rotverschiebung ist in verschiedenen Fällen eine verschiedene und kann sogar bei gleichem Grundmolekül je nach der Bande, an der die Verschiebung beurteilt wird, zu verschiedenen Reihenfolgen führen.

b) Hinsichtlich der Verbreiterung zeigt sich, daß zwar aus den qualitativen bzw. halb qualitativen Angaben der Tabellen 2 und 3 eine grobe Parallelität im Gang der bathochromen und verbreiternden Wirkung gefolgert werden kann, daß aber das größere quantitative Material der Tabelle 4 das allgemeine Zutreffen einer solchen Parallelität verneint.

c) Bezüglich der Intensität ist zu sagen, daß zwischen Intensitätserniedrigung und Verbreiterung eine gewisse Ähnlichkeit im allgemeinen Gang vorhanden ist. Jedoch scheint es, daß dies nicht der Ausdruck einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit ist, da in mehreren Fällen auch grobe Abweichungen zu verzeichnen sind. Jedenfalls dürfte hier ein weiterer, vorläufig nicht faßbarer Faktor wirksam und die Verwertung der Intensitätsänderung zu einer allgemeinen Charakterisierung der Gruppen daher noch nicht brauchbar sein.

IV. Vergleiche zwischen chemischer und optischer Wirkung organischer Gruppen.

Vergleicht man das chemische Verhalten organischer Gruppen mit ihrer Wirkung auf das Absorptionsspektrum organischer Körper, so findet man erstens, daß sämtliche nach der in II gegebenen Definition negativen Gruppen die Absorptionsbanden nach längeren Wellen verschieben, also einen „bathochromen“ Einfluß ausüben.

Zweitens zeigt sich, daß auch eine ungefähre Übereinstimmung zwischen der Größe der Negativität und der bathochromen Wirkung besteht, indem Gruppen mit im allgemeinen starker Negativität auch starke Rotverschiebungen hervorrufen und umgekehrt (vgl. z. B. NO_2 einerseits und CH_3 andererseits). Eine Ausnahme macht nur NH_2,

Digitized by Google

dessen chemisches Verhalten durch die Fähigkeit, den Ammoniumkomplex zu bilden, bedingt ist.

Drittens sieht man, daß sich allgemein gültige Reihungen weder nach negativer noch nach bathochromer Wirkung durchführen lassen. In beiden Fällen hängt die Größe der Wirkung von einer Reihe von Umständen ab und ändert sich mit der Natur des Grundmoleküls sowie der Stellung des Substituenten (relativ zur Lage des betrachteten Molekülteiles) im Molekül.

Diese auffallende Parallelität zwischen negativer und bathochromer Wirkung von Substituenten macht einen inneren Zusammenhang, eine gemeinsame Ursache der beiden Erscheinungen höchst wahrscheinlich, und es ist daher schon auf Grund des rein empirischen Befundes die Berechtigung eines Rückschlußes von der optischen Wirkung eines Substituenten auf seine chemische Natur anzunehmen (vgl. hier auch die Ergebnisse G. Scheibe's[1]), der einen Zusammenhang zwischen der Verschieblichkeit der Absorptionsbanden gewisser Benzolderivate in bestimmten Lösungsmitteln und der dirigierenden Wirkung der betreffenden Substituenten im Benzol nachweisen kann).

Einen klareren Einblick in die hier bestehenden Zusammenhänge gewinnt man, wenn man die entsprechenden theoretischen Vorstellungen heranzieht. Wenn, wie in der Einleitung erwähnt, daß chemisches Verhalten und die physikalische Wirkung von Substituenten durch die Art ihrer Valenzbetätigung bedingt anzunehmen sind, dann muß sich eine Verknüpfung der physikalisch entwickelten Vorstellung über das Wesen der Absorption mit den chemischen Valenzvorstellungen ermöglichen lassen. Diese Verknüpfung kann man unter Zugrundelegung der Elektronentheorie der chemischen Valenz wirklich durchführen und man kommt dann zu folgender Auffassung der obenerwähnten Zusammenhänge:

Dem Vorgang bei der Absorption entspricht bei der jetzt herrschenden Vorstellung die Hebung eines Elektrons von einer energieärmeren auf eine energiereichere Quantenbahn, wobei die Energiedifferenz zwischen den beiden Bahnen $\Delta E = h\nu$ dem System durch die absorbierte Strahlung von der Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{\nu}$ zugeführt wird. Der Energieunterschied ΔE ist nach der Bohr'schen Theorie cet. par. um so geringer, die absorbierte Strahlung also um so längerwellig, je höher der Energieinhalt der Grundbahn ist; d. h. aber je lockerer die betreffende Bindung ist. Die Rotverschiebung, die eine gegebene Bande durch Einführung eines Substituenten erleidet, ist also ein Maß für die durch den Substituenten bewirkte Auflockerung einer Bindung. Da andererseits, nach der Definition in II, die negative Wirkung in einer Auflockerung benachbarter Bindungen besteht, ist die beobachtete Bandenverschiebung auch ein Maß für die Größe der Negativität eines Substituenden.

Auch vom Standpunkt der Theorie ist somit ein Rückschluß von der optischen Wirkung auf die chemische Eigenart berechtigt.

Auf dieser Grundlage lassen sich aber noch weitere Aussagen machen. Die Tatsache, daß sich allgemein gültige Reihungen weder nach der negativen noch nach der bathochromen Wirkung durchführen lassen, zwingt zur Annahme, daß mehrere — mindestens aber zwei — in den verschiedenen Fällen verschieden stark wirkende Komponenten für die bindungslockernde Wirkung verantwortlich zu machen sind. In den zitierten Arbeiten versuchte Verfasser zu zeigen, daß neben der ersten, wahrscheinlich mit der Elektronenaffinität der Gruppen zusammenhängende Komponente, noch eine zweite, auch die Bandenverbreiterung verursachende Komponente für die bandenverschiebende Wirkung von Einfluß sein muß. Diese zweite Komponente scheint von der Struktur der Elektronenhüllen der Substituenten abzuhängen, denn der Verfasser findet, daß die Zahl, das Energieniveau sowie die mittlere Entfernung der Außenelektronen den Grad der Bandenverbreiterung bestimmen. Daß diese Komponente auch eine Rotverschiebung der Banden verursacht, ist aus zweierlei Gründen wahrscheinlich: einerseits spricht dafür die zweifellos vorhandene Ähnlichkeit im allgemeinen Gang der Verbreiterung und Rotverschiebung und andererseits der von Humphris und Mohler entdeckte Effekt der „Druckverschiebung". So findet z. B. Kwan-ichi-Asago[1]), der Cl, Br und J im Gaszustand beobachtet, daß mit steigendem Druck neben der schon länger bekannten Verbreiterung auch eine Verschiebung der Emissionslinien, und zwar stets nach längeren Wellen eintritt; H. D Babcock[2]) findet den analogen Effekt bei den Linien des Eisenbogens.

Nach diesem Ergebnis muß man sich vorstellen, daß beim Heranbringen der Elektronenhülle eines Substituenten benachbarte Bindungen in ihrem Energieinhalt gesteigert, d. h. also aufgelockert werden. Diese Auflockerung wird um so größer sein, je mehr Elektronen in der Außenschale des Substituenten vorhanden sind und je näher die störenden Hüllenelektronen an die betreffende Bindung herankommen können. Weiter folgt, daß die beobachtete Bandenverbreiterung ein relatives Maß für den durch diese Komponente gelieferten Beitrag zur Bindungslockerung abgeben muß.

Bei der oben abgeleiteten Parallelität der negativen und bathochromen Wirkung ist nun zu er-

[1]) l. c.

[1]) Japan Journ. Phys. **4**, 81, Kyoto Univ.; Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto A, **10**, 15 (1926).

[2]) Astrophys. Journ. **67**, 240 (1928).

Digitized by Google

warten, daß die eben betrachtete Komponente auch chemisch in Erscheinung treten, d. h. auch eine Komponente der negativen Wirkung darstellen wird. Untersucht man, in welcher Hinsicht diejenigen Gruppen, die ausgesprochen starke Verbreiterungen hervorrufen (also NO_2, C_6H_5 sowie alle Gruppen, die ein Phenyl enthalten), unter den negativen Radikalen besonders hervorragen, so zeigt sich, daß sie in hohem Maße die Fähigkeit besitzen, gegebenenfalls bei Substitutionen eine sterische Hinderung hervorzurufen. Berücksichtigt man, daß in einer Reihe von Fällen die Wirkung negativer Substituenten wenigstens teilweise durch ihre Raumerfüllung gedeutet werden muß (vgl. z. B. die in Abschnitt II/1a angeführten Beispiele), so erscheint es plausibel, daß die Ursache der sterischen Behinderung auch eine Komponente der negativen Wirkung organischer Gruppen darstellen wird.

Auch theoretisch läßt sich das Bestehen eines solchen Zusammenhanges wahrscheinlich machen. Im Sinne der modernen Atomtheorie wird man sich die Atomoberfläche nicht mehr als starr, sondern elastisch vorstellen. Bei gegenseitiger Annäherung von Elektronenhüllen muß also eine abstoßende Kraft in Erscheinung treten, die bei weiterer Annäherung immer größere Werte annehmen und schließlich so groß werden wird, daß sie ein weiteres Zusammenbringen der Hüllen verhindert. (Das Bestehen einer solchen, mit einer hohen Entfernungspotenz abnehmenden, abstoßenden Kraft konnte auch theoretisch abgeleitet werden; vgl. Hdb. d. Phys. Bd. XXII p. 443 ff.) Die Arbeit, die entgegen der Abstoßung bei der Annäherung geleistet wird, muß daher im System drinnen stecken. (Vgl. die schon zitierten Arbeiten von Kwan-ichi-Asago und H. D. Babcock, in denen gezeigt wird, daß durch bloße Drucksteigerung, d. h. also Annäherung der Elektronenhüllen die Emissionslinien verbreitert und nach längeren Wellen verschoben werden.)

Chemisch gesprochen heißt das: die sterische Hinderung ist nicht etwa eine Erscheinung, die entweder vollkommen eintritt oder gar nicht, sondern sie kann in verschiedenem Maße wirksam sein; d. h. also, daß ein Faktor vorhanden ist, der bei großer Steigerung gegebenenfalls zur wirklichen sterischen Hinderung, d. i. zur Verhinderung des Eintrittes eines weiteren Substituenten führen kann. Dieser Faktor wirkt auflockernd auf benachbarte Bindungen, d. h. negativierend.

Damit ist auch in diesem Falle optische und chemische Wirkung verknüpft und man kann die Ergebnisse der Diskussion zusammenfassen: 1. Der Rückschluß von optischer Wirkung einer organischen Gruppe auf ihre chemische Natur ist auf Grund des experimentellen Befundes sowie qualitativer theoretischer Überlegungen zuläßig. 2. Speziell zeigt sich, daß die bathochrome bzw. negative Wirkung auf das Zusammenwirken von wenigstens zwei Faktoren zurückgeführt werden muß. Der eine dieser Faktoren scheint chemisch in der Fähigkeit zur sterischen Hinderung in Erscheinung zu treten, optisch äußert er sich in einer Verbreiterung der Absorptionsbanden. Die experimentell gemessene Bandenverbreiterung bildet somit ein relatives Maß für den Anteil dieses Faktors an der bathochromen bzw. negativen Wirkung eines Substituenten und erlaubt eine Beurteilung der Fähigkeit eines Atoms oder einer Gruppe zur „sterischen Hinderung".

(Eingegangen 12. März 1929.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179 (1929), Nr. 1/3, S. 77. Fredenhagen und Dahmlos: Dichte, innere Reibung, Dielektrizitätskonstante, Lösungsvermögen und dissoziierende Kraft des Cyanwasserstoffs.

S. 113. E. Müller und Bennewitz: Die potentiometrische Bestimmung von Gold und Platin mit Stannochlorid.

Ztschr. physikal. Chem. A 140 (1929), Nr. 3/4, S. 223. Isgarischew und Schapiro: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. III. Die Aktivierung der Reaktion der Nickelauflösung.

S. 227. Isgarischew und Turkowskaja: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. IV. Die Wirkung der neutralen Salze auf die Potentiale von Oxydations-Reduktionsmitteln.

S. 235. Isgarischew und Rawikowitsch: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. V. Über die Wirkung der neutralen Salze auf die kathodische Polarisation.

Nr. 5/6, S. 429. Ussanowitsch: Elektrochemische Untersuchungen ätherischer Lösungen. II. Das System: Arsentrichlorid-Äthyläther.

S. 435. Fredenhagen: Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. V. Angriffspunkte, Wirkungsweise und Berechnung der elektrolytischen Lösungskräfte. Der Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation in anschaulicher Darstellung. Das Wesen des elektrolytischen Ionenzustandes.

Physikal. Ztschr. 30 (1929), Nr. 4/5, S. 143. Seemann: Zur elektrischen Leitfähigkeit des Carborunds.

Ztschr. f. Physik 53 (1929), Nr. 9/10, S. 619. Rieckhoff und Zahn: Untersuchungen über die Hochfrequenzleitfähigkeit wäßriger Elektrolytlösungen.

Annalen der Physik [5], **1** (1929), Nr. 3, S. 309. Tammann: Die Einwirkungsgrenzen, die Spitzen

Digitized by Google

auf den Linien des Leitvermögens und die Röntgeninterferenzen metallischer Mischkristalle [und Polemik mit Le Blanc, Richter und Schiebold].

S. 400. Wien: Über den Spannungseffekt der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr starken Feldern.

Monatshefte 51 (1929), Nr. 2/3, S. 73. W. J. Müller und Löwy: Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. IV. Über die Abhängigkeit der spezifischen Passivierungszeit von Konzentration und Natur des Elektrolyten beim Eisen.

Berichte 62 (1929), Nr. 3, S. 515. Pfundt und Junge: Die visuelle Leitfähigkeits-Titration als Hilfsmittel zur Bestimmung von Phenolen: Die alkalimetrische Titration von Protocatechualdehyd und seinen Monoalkyläthern.

S. 727. Hahn: Der Potentialgang bei Säure-Alkali-Titrationen und die Bestimmung von Reaktionskonstanten.

Journ. Physic. Chemistry 33 (1929), Nr. 2, S. 161. Haring und van den Bosche: Das Potential der Nickel-Elektrode.

S. 190. Hunt und Briscoe: Die Leitfähigkeit der Lösungen einiger aliphatischer organischer Säuren in Wasser und Äthylalkohol.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 2, S. 382. Popoff und Kunz: Oxydations-Reduktions-Potentiale. I. Die Ferri-Ferro-Elektrode. [Zelle $PtH_2 \mid HCl \mid HCl + FeCl_3 + FeCl_2 \mid Pt$].

S. 416. Harned: Die EMK von Halogeniden einwertiger Metalle in konzentrierten wäßrigen Lösungen.

S. 462. J. H. Hildebrand und Sharma: Die Aktivität geschmolzener Legierungen von Thallium mit Zinn und mit Blei.

S. 471. Willard und Boldyreff: Eine einfache „Bezugs-Elektrode" (reference electrode) für potentiometrische Titrationen.

S. 638. Rodebush und Peterson: Bemerkung über die Elektrolyse metallorganischer Verbindungen.

Proceed. Roy. Soc. 123 (1929), Nr. 791, S. 292. Kapitza: Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in starken magnetischen Feldern. I. Versuchsergebnisse. II. Analyse und Interpretation der Versuchsergebnisse.

Chemistry and Industry 48 (1929), Nr. 11, S. 269. Glasstone: Studien über elektrolytische Polarisation. VII. Komplexe Cyanide. a) Silber. VIII. Komplexe Cyanide. b) Kupfer.

Journ. Chem. Soc. 1929, Februar-Heft, S. 302. Menon und Simonsen: Elektrolytische Reduktion der Imide von cyklischen Säuren. Vorläufige Mitteilung.

Amer. Electrochem. Soc., Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 3. Mazee: EMK von Silber-Silberchlorid-Kalomel-Zellen.

Bull. Soc. chim. Belge 37 (1928), S. 353. Vensovitch: Studie über die Fällung und Trennung einiger Metalle auf dem Wege der Schnellelektrolyse, ohne den Elektrolyten mechanisch zu rühren. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 11, S. 1380.)

Bull. chem. Soc. Japan 3 (1928), S. 253. Murata: Elektrodenpotential von Nickel. II. Der Einfluß von eingeschlossenem Wasserstoff auf das Elektrodenpotential von Nickel. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 14, S. 1662).

S. 267. Murata: Das Elektrodenpotential von Nickel. III. Der Mechanismus der Wiederaktivierung von passivem Nickel. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 11, S. 1312).

Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 31 (1928), S. 240 B. Fuseya: Allgemeine Eigenschaften von Additionsreagenzien bei der elektrolytischen Fällung. VII und VIII. Wirkung von zugesetzten kolloiden Stoffen auf das Elektrodenpotential von Kupfer. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1663.

Collection of Czechoslovak Chemic. Communications, Januar-Nummer 1929. Heyrovsky und Berezicky: Das Niederschlagen von Radium und anderen Erdalkalien an der Quecksilber-Tropfenfall-Kathode. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc., Februar-Heft 1929.)

Journ. Inst. Electrical Engineers, Februar-Heft 1929. Churcher, Damatt und Dalgleish: Kontaktwirkungen zwischen Elektroden und Dielektrika. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc., März 1929.)

II. Angewandte Elektrochemie.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 12, S. 301. Liedel: Neuerungen auf dem Gebiete der galvanischen Elemente und Trockenbatterien.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 21, S. 207. Pfanhauser: Das Nickel-Chrom-Verfahren.

Nr. 23, S. 229. Kohen, Drotschmann und Oettl: Das Zinkblech in Leclanché-Elementen. [Polemik, vgl. Zeitschriftenschau im Heft Nr. 3 von 1929.]

Physikal. Ztschr. 30 (1929), Nr. 2, S. 33. Gyemant: Die elektrische Festigkeit flüssiger Isolierstoffe.

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 5, S. 126. Hall: Aggregate von Hochleistungs-Motorgeneratoren für eine elektrolytische Laugerei. [Inspiration Consol. Copper Co.]

Metallwirtschaft 8 (1929), Nr. 11, S. 267. Eine Zinkelektrolyse in Mitteldeutschland. Große Projekte von Giesche, der Stadt Magdeburg und der Dessauer Gasgesellschaft.

Ztschr. komprim. flüss. Gase 27 (1928), Nr. 11, S. 105. Sander: Fortschritte der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff. [Forts., vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 3 von 1929.]

Proced. Roy. Soc. A 123 (1929), Nr. 791, S. 171. Lea: Das Eindringen von Wasserstoff in Metall-

Digitized by Google

kathoden und seine Wirkung auf die Dehnbarkeit von Metallen und ihren Widerstand gegen wiederholte Beanspruchung; mit einer Bemerkung über die Wirkung von nicht-elektrolytischen Bädern und vom Niederschlagen von Nickel (Galvanisieren) auf diese Eigenschaften.

Compt. rend. 188 (1929), Nr. 8, S. 556. Ballay: Ausbeute an der Kathode bei Vernickelung mit starker Stromdichte. Einfluß von Oxydationsmitteln und der H-Ionen-Konzentration.

Metal Industry 34 (1929), Nr. 10, S. 245. Wernick: Das elektrolytische Niederschlagen von Cadmium zum Rostschutz. (Siehe auch Chem. Age **20** (1929), Nr. 505. Beilage: Monthly Metallurg. Section, S. 17.)

Revue de Métallurgie 26 (1929), Nr. 2, S. 76. Cournot: Neue Methode zur Prüfung der Dichtigkeit von Schutzüberzügen gegen die Korrosion. [Kontrolle beim Galvanisieren.]

Amer. Elektrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 4. Lloyd: Alkalisch niedergeschlagenes Eisen.

Nr. 5. Evans: Die elektrochemische Korrosion von gestrichenem oder lackiertem Stahl mit besonderer Berücksichtigung des „alkalischen Abblätterns" der Anstriche.

Journ. four. électr. 38 (1929), Nr. 3, S. 87. (Ohne Verfasser.) Die Herstellung von elektrolytischem Zink in Anaconda. (Nach El. World.)

Chem. Trade Journ. 84 (1929), Nr. 2181, S. 230. Elektrolytisches Alkali. Fabrik der Hooker Electrochem. Cy. in Tacoma (Washington) mit Townsend-Zellen.

Engin. Mining Journ. 126 (1928), S. 856. Tainton: Die elektrolytische Sullivan-Zinkhütte. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 14, S. 1735.)

Engin. Research. Bull. 1928, Nr. 10, S. 7. Schneidewind: Eine Untersuchung der galvanischen Verchromung. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 14, S. 1738.)

Rend. Acad. Scienze fisiche, mat. Napoli. Serie 3 a **34** (1928), S. 30. Giordani und Intonti: Der Einfluß der Stromkonzentration bei der elektrolytischen Herstellung des Natriumperborats. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1553.)

Bull. Soc. chim. Belge 37 (1928), S. 377. Juliard und Ledrut: Das Verhalten verschiedener Elektrolyte zur elektrolytischen Kupferfällung. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, Nr. 11, S. 1381).

Metal Industry (New York), Januarheft 1929. Fink, Proctor: Die Zukunft des Galvanisierens. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc., Februarheft 1929).

Electritschestwo 1928, Nr. 21/22. Feigelsohn: Gasentwicklung und Selbstentladung bei Bleiakkumulatoren. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc., Februarheft 1929).

Nr. 21/22. Terentjew: Die Herstellung von Akkumulatoren in der U. S. S. R. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc., Februarheft 1929.)

Lechner.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.
(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. anorg. allg. Chem. 179 (1929), S. 215. A. Magnus und R. Kieffer: Adsorption von CO_2 und NH_3 an Kieselsäuregel.

S. 233. K. Gleu und E. Roell: Einwirkung von Ozon auf Alkaliazid.

Ztschr. physikal. Chem. A 140 (1929), S. 194. E. Baur: Über das Verhältnis von stationärem Zustand und Gleichgewicht.

S. 291. C. Tubandt und H. Reinhold: Chemische Gleichgewichte zwischen festen Salzen.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 135. G. M. Schwab und E. Pietsch: Zur Topochemie der Kontaktkatalyse.

Naturwiss. 16 (1928), S. 1029. G. Kornfeld: Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von Gasen durch ein Magnetfeld. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1413.)

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), S. 99. R. P. Bell: Der Einfluß der adsorbierten Schichten auf die Verdampfungsgeschwindigkeit. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1189.)

S. 371. R. L. Keenan: Bildung dünner Schichten organischer Kolloide auf Hg-Oberfläche.

S. 398. A. J. Stamm: Dichte, Adsorptionsvermögen und Durchlässigkeit von Holz.

Physical Rev. 33 (1929), S. 97. Frazer: Eine optische Untersuchung von adsorbierten Filmen. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1428.)

Chemistry and Industry 48 (1929), S. 137. Gibbs: Die Rolle der Oberflächenenergie in der chemischen Technik. Bedeutung bei der Adsorption und Kontaktkatalyse.

Compt. rend. Acad. Soc. 187 (1928), S. 1033. Thadée Peczalski: Die kinetische Theorie der Absorption von Gasen durch poröse Stoffe. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1551).

Compt. rend. 188 (1929), S. 450. Boutaric: Formeln für Adsorptionsthermen.

Rev. scient. 67 (1929), S. 1. R. Dubrisay: Über Adsorptionserscheinung. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1315.)

Roczniki Chemji 8 (1928), S. 527. W. Swietoslawski und S. Poznanski: Von der Gleichgewichtskonstante der Veresterungsreaktion in der Gasphase. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1301.)

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. A 140 (1929), S. 281. H. J. Schumacher und G. Sprenger: Der Zerfall von N_2O_5. II.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 105. F. H. Constable: Die Kinetik der Hydrierung von Äthy-

Digitized by Google

len an einem Cu-Katalysator von gemessener Oberfläche.

Monatshefte 51 (1929), S. 93. Skrabal: Über die Arten der instabilen Zwischenstoffe in der chemischen Kinetik.

Journ. Physical. Chemistry 33 (1929), S. 447. P. W. Bachman und G. B. Taylor: Zersetzung von NO an Platin bei hohen Temperaturen und der verzögernde Einfluß von O_2.

S. 456. H. H. Storch: Untersuchung über die Theorie der Zwischenverbindung bei katalytischer Reaktion von Gasen.

Proc. Roy. Soc. A 122 (1929), S. 610. G. N. Hinshelwood und Thompson: Der Mechanismus der homogenen Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff.

A 123, S. 236. D. M. Newitt, B. J. Byrne und H. W. Strong: Gleichgewicht im System: Methylalkohol-Wasserstoff-Kohlensäure.

Fuel 7 (1928), S. 535. R. V. Wheeler und W. L. Wood: Thermische Zersetzung von Methan. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1559).

Atti R. Acad. Sincei. Rend. 6 (1928), S. 409. G. R. Levi: Weitere Untersuchungen über die Katalyse mit den Metallen der Platingruppe. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1303).

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. physikal. Chem. A 140 (1929), S. 161. O. Widmer: Über Bildung und Zerfall der Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure und ihrer Kaliumsalze.

S. 223. N. Isgarischew und S. Schapiro: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. III. Die Aktivierung der Reaktion der Nickel-Auflösung [in H_2SO_4].

S. 227. N. Isgarischew und A. Turkowskaja: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. IV. Die Wirkung der neutralen Salze auf die Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

S. 235. N. Isgarischew und H. Ravikowitsch: Die Aktivierung chemischer Reaktionen durch neutrale Salze. V. Über die Wirkung der neutralen Salze auf die kathodische Polarisation.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 18. M. Rabinowitsch und A. Fokin: Eine elektrolytische Methode zur Analyse von Nitraten. [Apparat für Reduktion mit nascierendem H_2 in Gegenwart von Katalysatoren].

Berichte 62 (1929), S. 401. W. Ipatiew und A. Petrow: Pyrogenetische Zersetzung von Holzteer in Gegenwart von H_2 unter Druck. (Ref. im Ztrbl. 1929 I, S. 1640).

S. 593. W. Ipatiew und N. Orlow: Pyrogenetische Zersetzung aromatischer Verbindungen unter Wasserstoff-Druck bei Gegenwart eines gemischten Katalysators.

Annalen 469 (1929), S. 16. W. Langenbeck: Über organische Katalysatoren. III. Die Bildung von Oxamid aus Dicyan bei Gegenwart von Aldehyden.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 576. G. Dougherty: Einige Beobachtungen über katalytische Aktivität von Aluminiumchlorid.

Journ. chem. Soc. London 1928, S. 220. S. Lebedew und A. O. Jakubehik: Katalytische Hydrierung von verschiedenen Typen von ungesättigten Verbindungen. IV. Die Hydrierung von konjugierten Systemen: Piperinsäure.

Ind. Eng. Chemistry 21 (1929), S. 109. P. K. Frolich, R. L. Davidson und M. R. Fenske: Katalysatoren für die Bildung von Alkoholen aus CO und H_2. III. X-Strahlen-Untersuchung von Cu- und Zn-Katalysatoren für die Methanolsynthese.

S. 222. G. A. Perley und M. W. Varell: Der Netzkatalysator bei der Ammoniakoxydation.

Journ. Soc. Chem. Ind. 48 (1929), S. 1. T. H. M. Stanley und A. W. Nash: Darstellung gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe aus Methan. I. Thermische Zersetzung von Methan.

Chim. et Ind. 1928, S. 410. Sonder-Heft. Guyot: Neue Hydrogenisationskatalysatoren.

Frankenburger.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

American Electrochemical Society.
Programm der Toronto-Tagung
vom 27. bis 30. Mai 1929.

Monday morning, May 27. Scientific Session:

„Electro-Magnetic Characteristics of Electrochemical Processes" Mr. Floy T. Taylor, Presiding.

Monday Afternoon (A). Informal Open Discussion:

„Present and Future of Canada's Electrochemical Industries". (Raw materials, transportation, Markets, new products, new applications etc.). Mr. R. A. Witherspoon, Presiding.

Monday, Afternoon (B). Symposium:

„Modern Methods in Teaching Electrochemistry", Prof. Roy L. Dorrance, Chairman.

Monday Evening:

Illustrated Address by Prof. Harry A. Curtis of Yale University: „The Nitrogen Fixation Factories of the World".

Tuesday Morning: May 28. Scientfic-Technical Session:

(Electric Furnaces, Electro-Reduction, Corrosion etc.).

Tuesday Afternoon:

Digitized by Google

Visits to Industrial Plants.
Tuesday Evening:
Informal Smoker and Entertainment.
Wednesday Morning: May 29:
Session on Electrodeposition, to be held jointly with the Toronto Branch, American Electroplater's Society. (Iron, Cadmium, Chromium etc.).
Wednesday Afternoon:
Joint Session with Canadian Chemical Association. Garden Party.
Wednesday Evening:
Informal Dinner and Dance in cooperation with the Canadian Chemical Association and the Canadian Institute of Chemistry.
Thursday:
Excursion to International Nickel Plant, Port Colborne.

The Faraday Society. Annual General Meeting.

Notice is hereby given that the 23rd Annual General Meeting will be held in the Rooms of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, W., on Thursday, 23rd May, 1929, at 7,45 P. M.

Agenda.

1. To confirm the Minutes of the 22nd Annual General Meeting.
2. To receive the Annual Report and Statement of Accounts, together with the Report of the Auditors for the year 1928.
3. To elect the Council for the Session 1929—30 to take office on 1st October, 1929. The following nominations have been made by the Council:—

President.—Prof. T. M. Lowry, C.B.E., D.Sc., F.R.S.

Vice-Presidents who have held Office as President: Prof. A. W. Porter, D.Sc., F.R.S. Sir Robert Robertson, K.B.E., D.Sc., F.R.S. Prof. F. G. Donnan, C.B.E., Ph.D., F.R.S. Prof. C. H. Desch, D Sc., F.R.S.

Vice-Presidents: Prof. W. E. Garner, D.Sc. Sir Harold Hartley, F.R.S. E. Hatschek. Prof. W. C. M. Lewis, F.R.S. E. K. Rideal, M.B.E., M.A, D.Sc. N. V. Sidgwick, O.B.E., D.Sc., F.R.S. F. C. Toy, D.Sc.

Honorary Treasurer.—Robert L. Mond.

Council. A. C. G. Egerton, F.R.S. F. A. Freeth, O.B.E., D.Sc., F.R.S. Prof. W. E. Gibbs, D.Sc. R. O. Griffith. A. F. Joseph, D.Sc. H. J. G. Monypenny. Prof. J. R. Partington, D.Sc. J. F. Spencer, Ph.D., D.Sc. Prof. Morris W. Travers, D.Sc., F.R.S. Prof. F. G. Tryhorn.

4. To read and discuss the Third (Experimental) Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non Ferrous Metals Research Association), presented by Mr. J. C. Hudson.

By order of the Council.
G. S. W. Marlow, Secretary.
13 South Square, Gray's Inn, W. C. 1.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Dr. Kurt Wohl habilitierte sich für physikalische Chemie an der Universität Berlin.

Prof. Dr. Gerlach, Tübingen, wurde auf den Lehrstuhl der Physik an die Universität München als Nachfolger von Prof. Dr. Wien berufen.

Prof. Dr. O. Löw, Berlin, Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker, feierte am 2. April seinen 85. Geburtstag.

Dr. L. Hock, Priv.-Doz. für physikalische Chemie, wurde zum außerplanmäßigen a.o. Prof. an der Universität Gießen ernannt.

Geh. Reg.-Rat Prof Dr. R. Willstätter, München, wurde zum Ehrenmitglied der Königlich Irischen Akademie der Wissenschaften Dublin gewählt.

Prof. Dr. G. v. Hevesy, Freiburg i. Br., hat den an ihn ergangenen Ruf auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt abgelehnt. Er wurde von der Britischen Naturforscher-Vereinigung eingeladen, den Einführungsvortrag bei ihrer Tagung in Kapstadt zu halten. Prof. v. Hevesy hat die Einladung angenommen.

Staatsminister a. D. Dr. F. Schmidt-Ott, Präsid. der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, wurde von der Techn. Hochschule München zum Dr. techn. h. c. ernannt.

Dr. Irwing Langmuir in Schenectady wurde auf Antrag der Fakultät für Stoffwirtschaft Berlin in Anerkennung seiner ebenso großen wissenschaftlichen wie technischen Leistungen als physikalischer Chemiker die Würde eines Dr.-Ing. E. h. verliehen.

Dr.-Ing. Knoops, Priv.-Doz. und wissenschaftlicher Hilfsarbeiter am Hüttenmännischen Institut der Bergakademie Freiberg, ist zum nichtplanmäßigen a.o. Prof. ernannt worden.

Prof. Dr. Wl. Kistiakowsky in Leningrad, langjähriges Mitglied der D.B.G., wurde am 12. Januar 1929 zum Wirklichen Mitglied der Akademie der Wissenschaften U.S.S.R. ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Mai einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2405. Wolff, Dr. Hermann, Dessau, Herzogsallee 5; durch Bachmann.
„ 2406. Stern, Prof. Dr. O., Hamburg 36, Jungiusstr. 9; durch Bodenstein.
„ 2407. Harteck, Dr. Paul, Kaiser Wilhelm-Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4—6; durch Bonhoeffer.
Nr. 2408. Birstein, Dr. Vera, Berlin NW 87, Solingerstraße 11, I; durch Fajans.
„ 2409. Toja, Dr. Virginio, Werk Monteponi-Monteponi (Cagliari, Sardinien); durch Devoto.
„ 2410. Beckmann, Dr. H., Berlin SW 11, Askanischer Platz 3; durch Bachmann.
„ 2411. v. Deines, Dr. Ortwin, Charlottenburg, Friedericiastr. 5; durch Günther.
„ 2412. Rabald, Dr. Erich, Mannheim, Schumannstr. 5; durch Drucker.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2439. Vorwerk, cand. chem. Joachim, Göttingen, Kirchweg 1b II.

Digitized by Google

Nr. 2440. Dony-Hénault, Prof. Octave, 30 Rue Emile Eauning, Brüssel.
„ 2441. Otto, Dr.-Ing. Gerhard, Mannheim, Paul-Martin-Ufer 13.
„ 2442. Physikalisches Institut der Universität Köln.
„ 2443. Wimmer, Dr.-Ing. Carl, Stuttgart, Wiederholdstraße 15.
„ 2444. Luz, Dr.-Ing. Gerhard, Stuttgart, Werastr. 85.
„ 2445. Laird, Prof. Clinton N., Lingnan Univ., Canton, China.
„ 2446. Saklatwalla, Dr. B. D., Vanadium Corp. of America, Bridgeville, Pa.
„ 2447. Lidbury, F. A., Oldbury Electrochemical Co., Niagara Falls, N.Y.
„ 2448. Miller, B. H., c/o. The Permutit Co., 4440 Fourth Ave. New-York City.
„ 2449. Andersen, Bjorn, Celluloid Corp., 290 Ferry St., Newark, N.J.
„ 2450. Creighton, Prof. H. Jermain, Chemistry Dept. Swarthmore Colle, Swarthmore, Pa.
„ 2451. Mitscherling, W. O., 881 Lafayette St., Bridgeport, Conn.
„ 2452. Eppley, Dr. Marion, 12 Sheffield Ave, Newport, Rhode Island.
„ 2453. Kuzell, C. R., c/o. United Verde Copper Co., Clarkdale, Arizona.
„ 2454. Twining, Dr. F. E., The Twining Labs., Fresno, California.
„ 2455. Smith, Leslie N., 1610 Hanna Bldg., Cleveland, Ohio.
„ 2456. Hall, Oliver J., 1610 Hanna Bldg., Cleveland, Ohio.
„ 2457. Craver, Dr. Harrison W., 29 West 39th St., New-York City.
„ 2458. Furusaki, Hidejiro, 3570 Agariyashiki, Mejiro, Tokyo-fu, Japan.
„ 2459. Willard, Prof. H. H., 208 Chemistry Bldg., Ann Arbor, Michigan.
„ 2460. Nishimura, Keizo, Furukawa Elec. Ind. Co., Nikko, Japan.
„ 2461. Cambi, Livio, Viale Romagna 33, Milano (133) Italy.
„ 2462. Holt, Fred A., Castner-Kellner Alkali Co., Ltd. Weston Point, Runcorn, Cheshire England.
„ 2463. Katsura, Prof. B., Engineering College, Tokyo Imperial Univ., Tokyo, Japan.
„ 2464. Zachlin, Anthony, 246 East 131st St., Cleveland, Ohio.
„ 2465. Lamb, Prof. Arthur B., Havard College Chemical Laboratory, Cambridge Mass.
„ 2466. Cady, Francis E., Research Laboratory, Nela Park, Cleveland Ohio.
„ 2467. Swann, Theodore, 930 Brown-Marx-Bldg., Birmingham, Alabama.
„ 2468. Jeness, Dr. L. G., Pratt Institute Brooklyn, N. Y.
„ 2469. Rosenberg, Dr. Conrad, Frankfurt a. M.-Griesheim, Griesheimer Stadtweg 5.
„ 2470. Biilmann, Professor Einar, Chemisches Laboratorium der Universität Kopenhagen, Ostervoldsgade 5.
„ 2471. Sprenger, Dr. Gerhard, Berlin W 35, Derfflingerstr. 18a. [allee 15.
„ 2472. v. Elbe, Dr., Berlin-Charlottenburg 9, Eichen-

Adressenänderungen.

Nr. 168. Coehn, Prof. Dr. A., jetzt Göttingen, Prinz-Albrechtstr. 25; früher Herzbergerlandstr. 15.
„ 161. Hantzsch, Geh. Hofrat Prof. Arthur, jetzt Dresden-A,. Lindenstr. 4, III; früher Leipzig.
„ 1924. Meerwein, Prof. Dr. Hans, jetzt Marburg a. L., Bahnhofstr. 7; früher Königsberg.
„ 2266. Löcker, Dr.-Ing. Herbert, jetzt Dresden-A., Hohestr. 9; früher Köpsen.
Nr. 2181. Birr, Dr. Emil Joachim, jetzt Rostock, Steinstraße 16, II; früher Langestr. 75.
„ 2404. Zinzadze, stud. chem. Schalwa, jetzt Breslau 16, . Uferzeile 9 ptr. bei Gierth; früher Alexanderstr. 13.
„ 2309. Schächterle, Dr.-Ing. Paul, jetzt Westeregeln, Bez. Magdeburg, Consolidirte Alkaliwerke; früher Clausthal a. H.
„ 2398. Springemann, Dr. Wilhelm, jetzt Marburg a. L., Weidenhäuserbrücke 2; früher Königsberg i. Pr.

Berichtigung:

Nr. 2435. Ipatieff (nicht Ipertieff), Prof. Dr. Wladimir aus Leningrad, z. Zt. Berlin W 15, Xantenerstraße 15a, IV, bei Schoen.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie

herausgegeben von Prof. Dr. M. Charles Marie.

Von diesem Werk erscheint demnächst Band VII, umfassend die Jahre 1925 und 1926; dieser Band umfaßt 2 Teile mit insgesamt 2000 Seiten Umfang.

Subskriptionspreis: gebunden 500 fr.
broschiert 470 fr.

Dieser Subskriptionspreis ermäßigt sich für Mitglieder wissenschaftlicher Gesellschaften, sowie für wissenschaftliche Institute auf 375 fr. (gebunden) bzw. 345 fr. (broschiert).

Der Subskriptionspreis gilt bis zum 30. April 1929. Es wird versucht werden, eine Verlängerung dieser Frist zu erreichen.

Subskriptionsbestellungen sind unter Einsendung des betreffenden Betrages ausschließlich zu richten an Herrn Professor Dr. M. Charles Marie, 9 Rue de Bagneux, Paris (VIe).

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Nr. 171, 173, 174, 175, 177, 178, 179, 180 und 181.

Nr. 173: „On the Potentiometric Titration of Gallium", by S. Ato.

Nr. 174: „On the Oxydation of Stannous Chloride in Sulphuric Acid Solution by Air, and the Dissolution Velocity of Oxygen into Sulphuric Acid Solution", by S. Miyamoto.

Nr. 175: „The Residual Thermoelectricity of Mercury Filament", by T. Tsutsui.

Nr. 177: „Experimental Studies on Form and Structure of Sparks". Part V. By T. Terada, U. Nakaya and R. Yamamoto.

Nr. 181: „Stark Effect of Helium 2 P—6 D Line by Quantum Mechanics". By Y. Fujioka.

2. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory. Vol. LV. Dezember 1928. Nr. 6.

Hieraus ist zu erwähnen:

Kapp, Eleanor M., „The Precipitation of Calcium and Magnesium from Sea Water by Sodium Hydroxyde. Vol. LVI. Januar 1929. Nr. 1.

3. Abstracts from the Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. (Vol. 8, Number 2, Februar 1929).

Hieraus ist zu erwähnen:

Studies on Ammonium Sulphite and Bisulphite. Part. II. — On the System, Ammonium Sulphite-Ammonium Sulphate-Water. By F. Ishikawa and Murooka.

4. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem **Siemens-Konzern.** VII. Band. Zweites H[illegible]geschlossen am 15. November 1928).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneli[illegible]
Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Digitized by Google

JUN 2 9 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 6 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | Juni 1929 (S. 297—384)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Cornelusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des sechsten Heftes

Messung der spezifischen Wärmen von metallurgisch wichtigen Stoffen in einem größeren Temperaturintervall mit Hilfe von zwei neuen Calorimetertypen. Von W. A. Roth und E. Bertram 297
Zur Kenntnis des ternären Systems $CaO/CO_2/SiO_2$. Von Gustav F. Hüttig und Emil Rosenkranz... 308
Die elektrische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung und die Härte der Magnesium-Zink-Legierungen. Von G. Grube und A. Burkhardt 315
Über die Löslichkeit von Ammonbicarbonat in Wasser bis zum Schmelzpunkt. Von Ernst Jänecke 332
Eine allgemeinere Formulierung des Phasengesetzes. Von Paul Kubelka..... 335
Anodisches Nickel-(Kobalt-)Triacetat und Kolbes Reaktion. Von C. Schall und Ch. Thieme-Wiedtmarckter..... 337
Über galvanische Elektrizität und Kohäsionsdruck „Raumenergetik". Von Richard von Dallwitz-Wegner..... 344
Zur Methodik der Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung mittels der Antimonelektrode. Von J. J. Shukoff und G. P. Awsejewitsch..... 349
Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen chemischer Bindung. I. Von Br. Jirgensons..... 352
Das Spannen und Entspannen von Kautschuklamellen, über die kritische Gleittemperatur und ihre Verschiebung durch Zusätze. Von M. Kröger und Wan-Nien Yao..... 358
Über einen Fall von Adsorptionsrückgang. Von H. Freundlich und L. L. Burgeß..... 362
Aktivator, Promotor oder Verstärker. Von E. Pietsch 366
Stromdichtespannungskurven im Reststromgebiet. Von E. Liebreich und W. Wiederholt..... 367
Sammelreferate..... 368
Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie. Von I. Estermann..... 368
Zeitschriftenschau..... 374
Bücherschau..... 376
Nachrichtenteil..... 381
Versammlungen und Versammlungsberichte..... 381
Hochschul- und Personalnachrichten..... 382
Vereinsnachrichten..... 382

Sachen

Adsorptionsrückgang, ein Fall von, Freundlich und Burgess..... 362
Aktivator, Promotor oder Verstärker, Pietsch ... 366
Ammonbicarbonat, Löslichkeit in Wasser bis zum Schmelzpunkt, Jänecke..... 332
Antimonelektrode, Bestimmung der H-Ionen-Konzentration mit, Shukoff und Awsejewitsch 349
Bindung, Chemische Wesen, Jirgensons..... 352
Bücherschau..... 376
Calorimeter, zwei neue Typen, zur Messung der spez. Wärmen in größerem Temperatur-Intervall, Roth und Bertram..... 297
$CaO/CO_2/SiO_2$, Zur Kenntnis des ternären Systems, Hüttig und Rosenkranz..... 308
Elektrizität, Galvanische, und Kohäsionsdruck, von Dallwitz-Wegner..... 344
Gleittemperatur, Kritische, und Verschiebung durch Zusätze bei Kautschuklamellen, Kröger und Wan-Nien Yao..... 358
Hochschul- und Personalnachrichten..... 382
Kautschuklamellen, Spannen und Entspannen, Kröger und Wan-Nien Yao..... 358
Kohäsionsdruck und galvanische Elektrizität, v. Dallwitz-Wegner..... 344
Kolbes Reaktion, Schall und Thieme-Wiedtmarckter..... 337
Magnesium-Zink-Legierungen, Elektrische Leitfähigkeit, thermische Ausdehnung, Härte, Grube und Burkhardt..... 315
Nachrichtenteil..... 381
Nickel-(Kobalt-)Triacetat, Anodisches, Schall und Thieme-Wiedtmarckter..... 337
Oxydations-Reduktions-Reaktionen und Wesen chemischer Bindung, Jirgensons..... 352
Phasengesetz, Allgemeine Formulierung, Kubelka 335
Promotor s. Aktivator
Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie, Estermann..... 368
Raumenergetik, v. Dallwitz-Wegner..... 344
Reststromgebiet, Stromdichtespannungskurven im, Liebreich und Wiederholt..... 367
Sammelreferate..... 368
$SiO_2/CO_2/CaO$, Zur Kenntnis des ternären Systems, Hüttig und Rosenkranz..... 308
Stromdichtespannungskurven im Reststromgebiet, Liebreich und Wiederholt..... 367
Vereinsnachrichten..... 382
Versammlungen und Versammlungsberichte..... 381
Verstärker s. Aktivator
Wärme, Spezifische, Messung metallurgisch wichtiger Stoffe, Roth und Bertram..... 297
Wasserstoffionen, Bestimmung der Konzentration mit Antimonelektrode, Shukoff und Awsejewitsch 349
Zeitschriftenschau..... 374
Zink-Magnesium-Legierung s. Magnesium-Zink

Personen

Awsejewitsch, G. P. s. J. J. Shukoff
Bertram, E. s. W. A. Roth
Burgess, L. L. s. H. Freundlich
Burkhardt, A. s. G. Grube
von Dallwitz-Wegner, Richard, Galvanische Elektrizität und Kohäsionsdruck „Raumenergetik" 344
Estermann, I., Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie..... 368
Freundlich, H. und L. L. Burger, Ein Fall von Adsorptionsrückgang..... 362
Grube, G. und A. Burkhardt, Elektrische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung und die Härte der Magnesium-Zink-Legierungen..... 315
Hüttig, Gustav, F. und Emil Rosenkranz, Zur Kenntnis des ternären Systems $CaO/CO_2/SiO_2$... 308
Jänecke, Ernst, Löslichkeit von Ammonbicarbonat in Wasser bis zum Schmelzpunkt..... 332
Jirgensons, Br., Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen chemischer Bindung. I 352
Kröger, M. und Wan-Nien Yao, Spannen und Entspannen von Kautschuklamellen, über die kritische Gleittemperatur und ihre Verschiebung durch Zusätze 358
Kubelka, Paul, Allgemeine Formulierung des Phasengesetzes 335
Liebreich, E. und W. Wiederholt, Stromdichtespannungskurven im Reststromgebiet 367
Pietsch, E., Aktivator, Promotor oder Verstärker. 366
Rosenkranz, Emil s. Gustav F. Hüttig
Roth, W. A. und E. Bertram, Messung der spezifischen Wärmen von metallurgisch wichtigen Stoffen in einem größeren Temperaturintervall mit Hilfe von zwei neuen Calorimetertypen 297
Schall, C. und Ch. Thieme-Wiedtmarckter, Anodisches Nickel-(Kobalt-)Triacetat und Kolbes Reaktion 337
Shukoff, J. J. und G. P. Awsejewitsch, Methodik der Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung mittels der Antimonelektrode 349
Thieme-Wiedtmarckter, Ch. s. C. Schall
Wan-Nien Yao s. M. Kröger
Wiederholt, W. s. E. Liebreich

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Juni 1929. Nr. 6 (S. 297—384).

MESSUNG DER SPEZIFISCHEN WÄRMEN VON METALLURGISCH WICHTIGEN STOFFEN IN EINEM GRÖSSEREN TEMPERATURINTERVALL MIT HILFE VON ZWEI NEUEN CALORIMETERTYPEN.

Von *W. A. Roth* und *W. Bertram.*

I. Apparatur.

A. Puffercalorimeter.

Vor einigen Jahren beschrieb der eine von uns[1]) ein „Puffercalorimeter", das erlauben sollte, ausgehend von einer hohen Temperatur, die mittlere spezifische Wärme mit einem Beckmann-Thermometer zu messen, ohne komplizierte Mechanismen zu benötigen, wie Aufnahmekästen mit aufklappbarem Boden, Metallschlote mit eingesetztem Tiegel u. dgl.

Die heiße Substanz sollte in eine stark vergoldete Kupferhülse fallen, die thermisch gut isoliert, am Calorimeterdeckel hing und bis auf einen schmalen, verdickten Rand, in dem die Aufhängedrähte, thermisch gut isoliert, befestigt waren, in die Calorimeterflüssigkeit eintauchte. Als Calorimeterflüssigkeit war von vornherein eine solche mit kleiner spezifischer und kleiner Verdampfungswärme sowie möglichst niedrigem Dampfdruck in Aussicht genommen. Die Hülse sollte mit einer niedrig und unzersetzt schmelzenden, nicht verdampfenden oder sublimierenden Substanz gefüllt werden (organische Substanz oder Salzeutektikum), so daß die Temperatur in der Hülse nicht über den Schmelzpunkt der Substanz steigen konnte; gute Rührung, die die Wärme schnell abführte, mußte dann selbst bei hoher Ausgangstemperatur erlauben, zur Messung der Temperatursteigerung statt Thermoelementen das für Chemiker bequemere Beckmann-Thermometer zu verwenden.

Inzwischen ist der Apparat mit Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der wir auch an dieser Stelle für ihre Hilfe verbindlichst danken, gebaut und erprobt; über die ersten Messungen soll berichtet werden. Später haben wir, ebenfalls mit Hilfe der Notgemeinschaft, ein neuartiges Ganzmetallcalorimeter konstruiert, das sich sehr gut bewährt hat. Die durch Kupferhülsen, Glasröhrchen und Schellack isolierten, verschieden langen Thermoelemente führten wir in einen Aluminiumblock von unten ein, so daß zum Einwerfen der Substanz und zum Eichen oben „freies Schußfeld" bleibt. Seine Beschreibung folgt auf S. 4 ff.

Da wir bei unseren Messungen mit dem Puffercalorimeter einen Nickelchromdrahtofen verwendeten, sind die höchsten Ausgangstemperaturen vorderhand 900°. Messungen von höheren Temperaturen aus (mit einem Platinbandofen) folgen später.

Als Puffersubstanzen versuchten wir anfangs organische Stoffe mit kleinem Dampfdruck zu verwenden (Acetanilid, Benzil, Benzoin, Benzidin, Carbazol), fanden aber stets Störungen durch Verdampfen oder Sublimation; festes Paraffin leitete auch nach Zusatz von viel Aluminiumpulver die Wärme so schlecht, daß die „Hauptperiode" zu lang wurde, eine der größten Gefahren beim Calorimetrieren; auch Borsäure bewährte sich nicht, so daß wir auf die von vornherein in Erwägung gezogenen Salzeutektika zurückkamen. Das Eutektikum aus Silberchlorid und -jodid hat zwar einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt (211°), ließ sich aber nur schwer aus der vergoldeten Kupferhülse entfernen. Hingegen bewährte sich das Eutektikum aus Natrium- und Kaliumnitrat mit dem Schmelzpunkt 218° sehr gut. Nach 20 Versuchen mit einer Menge von 50 g Eutektikum ließ sich nur $^1/_2$ Promille Nitrit nachweisen; daraus folgt, daß die Zersetzungswärme pro Versuch noch nicht 0,2 cal beträgt, eine bei einem Wärmeumsatz von 600 bis 1200 cal vollkommen zu vernachlässigende Größe.

Der auf seine spezifische Wärme zu untersuchende Körper (Substanz in einer dünnen Platin- oder Feinsilberhülse, oder ein homogener Zylinder bzw. ein Quarzkristall) fraß sich in das Eutektikum am Boden der Hülse gut ein; an den Seiten war der Salzbelag durch Drehen und Neigen der Hülse beim Erstarren der Schmelze dünner gehalten. Nach rund 25 Ableseintervallen (je $^1/_2$ Minute) begann elfwandfrei die Nachperiode mit konstantem Gang.

Nach oben war die Hülse bis auf die knapp eine Sekunde währende Einwurfszeit durch einen mit Blei beschwerten Glimmerdeckel verschlossen, dessen Handhabe durch den Deckel des Calorimeters ging. Dieser bestand aus Messing mit einer dicken Filzlage oben und unten. Auf dem Deckel befand sich ein zweiter Verschluß, der durch Federkraft verschlossen gehalten wurde und durch einen am elektrischen Ofen angebrachten Dorn nur während des Überschwenkens des Ofens für eine Sekunde selbsttätig geöffnet wurde, dann beim Zurückschwenken des Ofens selbsttätig wieder schloß. Der drehbar montierte Ofen befand sich seitlich vom Calorimeter, seine geringe, noch

[1]) W. A. Roth, Ztschr. Elektrochem. **31**, 456 (1925).

Digitized by Google

durch einen Pappschirm gemilderte Strahlung wirkte während des ganzen Versuchs gleichmäßig, ist also in dem Gang der Vor- und Nachperiode enthalten und fällt bei der Berechnung heraus. Besondere Versuche ergaben, daß der Ofen beim Ausschwenken über das Calorimeter dieses während der kurzen, zum Einwerfen nötigen Zeit nicht meßbar beeinflußte.

Der elektrische Ofen war 22,5 cm lang und hatte innen 2,5 cm lichte Weite, er war bis auf die Zeit des Einwurfes unten geschlossen. Ein eingesetztes, dickes Nickelblech bewirkte, daß die Temperatur in der Mitte gut konstant war. Ein in den zur Eichung dienenden Feinsilberzylinder eingeführtes Thermoelement zeigte nach einer halben Stunde genau die gleiche Temperatur wie der Ofen. Zur Aufhängung der Substanzen diente ein weicher Silberdraht, der mechanisch herausgerissen wurde. Von einer komplizierteren Vorrichtung, die im Moment, wo der obere Deckel des Calorimeters geöffnet wurde, den Aufhängedraht durchschmolz (White), wurde absichtlich Abstand genommen.

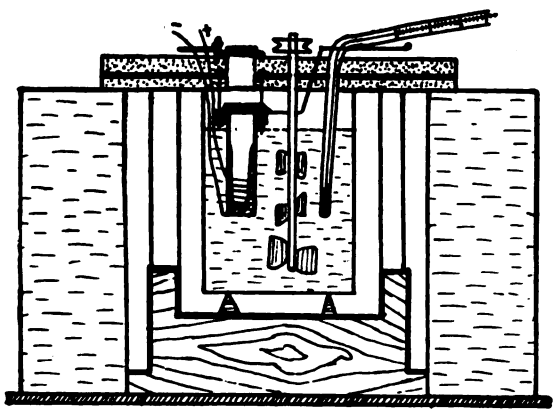


Fig. 1.

Zur Messung der Ofentemperatur diente teils ein Silber-Konstantan-Element, das mit den üblichen Fixpunkten bis zum Schmelzpunkt des Antimons sehr sorgfältig geeicht, außerdem mit einem von der PTR geeichten Quecksilberthermometer in voller Übereinstimmung gefunden war; für höhere Temperaturen diente ein von der PTR geeichtes Platin-Platinrhodium-Element in Verbindung mit einem guten Millivoltmeter von Siemens und Halske.

Das Beckmann-Thermometer, das wir benutzten, von Max Tischer & Co. in Ilmenau, war ebenfalls von der PTR geeicht und von uns nachkalibriert; es erlaubte, $0{,}0005^0$ noch sicher zu schätzen und hatte nur kleine und uns genau bekannte Kaliberfehler. Um über dem Calorimeter freies Schußfeld zu haben, war der obere Teil des Thermometers um 70^0 abgebogen, eine Einrichtung, die sich durchaus bewährte und die Ablesung in keiner Weise erschwerte.

Das Calorimeter erfuhr im Laufe der Untersuchung einige Abänderungen. Ursprünglich wurde Paraffinöl als Calorimeterflüssigkeit benutzt, doch machte sich beim Rühren die große Zähigkeit unangenehm bemerkbar. Hingegen bewährte sich Petroleum, das lange Zeit auf 150 bis 160^0 erhitzt war, durchaus. Genaue Wägungen ergaben, daß bei einem Versuch keine, auf einer genauen Tarierwage festzustellenden Verluste (also $< 0{,}01$ g) eintraten. Bei einer Verdampfungswärme von etwa 90 cal/g ist die durch Verdampfung bewirkte Unsicherheit also kleiner als 0,1 cal, während das leichter verdampfende Wasser pro mg fast 0,6 cal Unsicherheit mit sich bringt. Die spezifische Wärme des Petroleums, die aber nicht in die Rechnung eingeht, wurde zwischen 18 und 20^0 durch elektrische Heizung zu 0,4725 bestimmt.

Als Calorimetergefäß verwandten wir ursprünglich, der Tradition folgend, einen großen versilberten Weinholdbecher, kamen aber von dessen Verwendung schnell wieder ab. Die Unsicherheit bei der Benutzung eines solchen Gefäßes liegt, wenn man nicht adiabatisch arbeitet — und das wäre hier sehr schwierig gewesen — in dem ganz undefinierten Gang der Nachperiode. Dieser kann, wenn man über die anfängliche und mit der Berechnung übereinstimmende Konvergenztemperatur hinüber geglitten ist, direkt ihr Vorzeichen wechseln. Es ist nur so zu erklären, daß die äußere Schale langsam an der Erwärmung teilnimmt und dann, wenn man außen thermisch gut schützt, langsam Wärme zurückstrahlt. Verteilt sich also der Temperaturanstieg auf eine längere Hauptperiode, so wird die ebenfalls nicht zu kurz zu nehmende Nachperiode, auf die es bei der Berechnung mehr ankommt als auf die Vorperiode, in ihrem Gang direkt gefälscht. Damit ist gegen die Benutzung von Weinholdbechern bei streng adiabatischem Arbeiten, wie es E. Lange und seine Mitarbeiter tun, selbstverständlich nichts ausgesagt, nur für nicht adiabatisches Arbeiten mit längeren Hauptperioden kann nach unseren mannigfachen Erfahrungen nicht genügend davor gewarnt werden, wenn man genaue Resultate anstrebt. Alle diese Störungen fielen fort, als wir den Weinholdbecher durch ein vernickeltes Kupfergefäß ersetzten. Das eigentliche Calorimetergefäß schützten wir durch ein zweites vernickeltes Kupfergefäß und durch einen konzentrischen Zinkmantel. Das Ganze stand auf Holz in einem 8 l fassenden Wassermantel mit Filzbekleidung (s. Fig. 1).

Die „spezifische Gangänderung“ des definitiven Calorimeters (d. h. die Differenz der Gänge der Vor- und Nachperiode dividiert durch die unkorrigierte Temperaturerhöhung) war pro Ableseintervall ($^1/_2$ Minute) bei einem Wasserwert von rund 630 g Wasser und einer Rührgeschwindigkeit (rotierender Rührer) von etwa 600 Umdrehungen pro Minute rund $0{,}0029^0$. Der Wärmeschutz

Digitized by Google

war also gut, denn bei einem Verbrennungscalorimeter von 2800 Wasserwert ist er bei der üblichen Rührung von 90 bis 100 Hüben pro Minute nur etwa ein Drittel so groß (0,0010°), obwohl der Wasserwert $4^1/_2$ mal so hoch ist. Die Rührwärme war stets konstant und fiel darum heraus.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wurde, wie in unserem Laboratorium üblich und oft beschrieben[1]), aus der spezifischen Gangänderung, dem Gange der Vorperiode und dem mittleren Anstieg während der einzelnen Intervalle mittels Integration nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz mit Hilfe des Rechenschiebers berechnet. Diese Rechenart ist sicher[2]), sie differiert von der etwas schnelleren, von Eucken-Suhrmann in ihren „Physikalisch-chemischen Praktikumsaufgaben" beschriebenen, um etwa 0,001°, gibt aber eine gute Kontrolle der Rechnung, da man schließlich auf den Gang der Nachperiode kommen und die spezifische Gangperiode jedesmal berechnen muß.

Will man ganz streng vorgehen, so nimmt man als Ausgangspunkt das Mittel der Ablesungen der Vorperiode und als Temperaturdifferenz zur Berechnung der spezifischen Gangänderung die Differenz zwischen den Mitteln der Vor- und der Nachperiode, denn die Gänge beziehen sich auf die Mittel der Perioden, nicht auf ihren Anfang bzw. ihr Ende. Selbstverständlich wurden die beiden wichtigsten Temperaturen, das Ende der Vor- und der Beginn der Nachperiode, aus sämtlichen Ablesungen der Perioden und den Gängen kontrolliert, wichen aber von den Bruttowerten nur selten um 0,0005° ab.

Schwierigkeiten machte anfangs die elektrische Eichung des Calorimeters. Wir erhielten erst unter sich gut und mit der nie ganz sicheren additiven Eichung ziemlich gut übereinstimmende Werte, als wir den Nickelinwiderstand, auf ein leicht aufzuschiebendes Nickelblech isoliert aufgespult, um die Kupferhülsen legten, d. h. als sich die Wärmequelle beim Eichen und Messen genau am gleichen Platz befand. Die elektrischen Eichungen waren einwandfrei. Die Formel $e^2 \cdot t/4{,}184 \cdot w$ kam hierbei zur Anwendung. Die Größe des Widerstandes, die oft kontrolliert wurde, war ganz konstant. Der Spannungsabfall wurde, für den Widerstand der Zuleitungen korrigiert, mit Hilfe eines großen, vorzüglichen Wolffschen Rheostaten (0,1 bis 50000 Ohm) gemessen; die Stoppuhr wurde oft nachgeprüft. Zur Kontrolle der elektrischen Eichungen wurde mit Feinsilberzylindern geeicht, die genau wie die zu untersuchenden Substanzen aus dem elektrischen Ofen in die das Eutektikum enthaltende Kupferhülse fielen. Zur Berechnung der mittleren spezifischen Wärmen des Silbers zwischen 20 und 800° wurden die Originaldaten aus den im Landolt-Börnstein angegebenen Arbeiten ausgezogen, kritisch gesichtet und graphisch ausgeglichen. Folgende Werte scheinen die wahrscheinlichsten zu sein:

$$c_{20}^{t} = 0{,}05541 + 4{,}13 \cdot 10^{-6} \cdot t + 4{,}44 \cdot 10^{-9} \cdot t^2.$$

t	$\bar{c}_{20}^{t}$	t	$\bar{c}_{20}^{t}$
100°	0,05587	500°	0,05862
200	0,05637	600	0,05950
300	0,05700	700	0,06050
400	0,05777	800	0,06155

Wenn man alle Eichwerte auf genau gleiche Beschickung mit Petroleum und Nitratgemisch umrechnet, ist das Mittel von

10 elektrischen Eichungen: $632{,}3_5 \pm 0{,}1_5$ (Mittlere Abweichung vom Mittel 0,6 Promille),

5 Eichungen mit Feinsilber: $633{,}3_5 \pm 0{,}3$ (Mittlere Abweichung vom Mittel 1,0 Promille).

Der Unterschied beider Mittelwerte beträgt nur 1,6 Promille. In den Eichungen mit Feinsilber steckt die kleine Unsicherheit der mittleren spezifischen Wärmen und der Ausgangstemperaturen. Geht trotz des doppelten Verschlusses der Kupferhülse beim Einwerfen der heißen Körper etwas Wärme nach oben verloren, so resultiert eine etwas zu kleine Temperaturerhöhung und ein zu großer Wasserwert. Daß wir nach der Einwurfsmethode einen nur um 1,6 Promille größeren Wert gefunden haben als nach der einwandfreieren elektrischen Methode, zeigt, daß das Calorimeter gut arbeitet, obwohl der Temperaturanstieg bei der einen Versuchsreihe etwa linear, bei der anderen mehr logarithmisch ist. Für die Berechnungen wurde ein etwas erhöhtes Mittel aus obigen Zahlen, 633 g Wasser pro Grad des benutzten Thermometers, eingesetzt, da die Versuchsbedingungen denen bei der Eichung mit Silber mehr ähnelten als denen bei der elektrischen Eichung.

In unserem Laboratorium werden im Auftrage der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft metallurgisch wichtige Wärmetönungen bestimmt[1]). Es müssen also bei Zimmertemperatur, bei etwa 50 und bei etwa 100° bestimmte Wärmetönungen mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes auf Hochofentemperatur umgerechnet werden. Zunächst wurden die einfachsten Schlackenbildner untersucht, z. B. die Bildungswärme von Calciummetasilikat aus Calciumoxyd und Quarz sehr genau bestimmt. Deshalb wurden zuerst spezifische Wärmen von Quarz, Calciumoxyd und Wollastonit

[1]) S. z. B. Roth, Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmeth. Abt. 2, Tl. 2, S. 1645 ff., oder Phys.-chem. Übungen 4. Aufl. 1928, S. 71 ff.

[2]) Schläpfer und Fioroni fanden (Acta helvet., **6**, 722 ff. (1923) nach unserer Rechnungsart bessere Übereinstimmung mit den adiabatisch gefundenen Werten, als wenn sie wie üblich nach Regnault-Pfaundler korrigierten.

[1]) W. A. Roth und P. Chall, Ztschr. Elektrochem. **34**, 185 (1928).

Digitized by Google

durchgemessen, ferner diejenige von recht reinem Eisen. Es sei schon hier bemerkt, daß sich der neue Typ durchaus bewährt hat, denn wir haben mit ihm sehr guten Anschluß an ältere Präzisionsmessungen erhalten.

Versuche, die sich mit einem kompakten Stück ausführen ließen, gelangen gut. Schwierigkeiten traten nur bei pulverförmigen Substanzen auf, da diese in eine Hülse eingeschlossen werden mußten. Behälter aus Quarz oder Porzellan konnten beim Herabfallen leicht beschädigt werden. Hülsen aus Feinsilber und Platin mit Gewinde oder Bajonettverschluß ließen sich aber sehr schwer abdichten. Das geschmolzene Nitrat drang zwischen die Verschlußflächen und machte ein späteres Öffnen unmöglich. Diesen Übelstand konnten wir auch nicht beseitigen, als wir Hülsen benutzten, die in eine Capillare endigten. Die Substanz ließ sich nicht wieder durch die kleine Öffnung entfernen, weil sie etwas zusammenbackte. Sollte sich noch eine glückliche Lösung für die Aufnahme von pulverigen Substanzen finden, so wäre die Puffermethode allgemein ermöglicht.

B. Ganzmetallcalorimeter.

Bei Benutzung des eingangs erwähnten Ganzmetallcalorimeters (ohne Nitratgemisch) fielen alle diese Schwierigkeiten fort. Die Temperaturveränderung mußte selbstverständlich mit Thermoelementen gemessen werden.

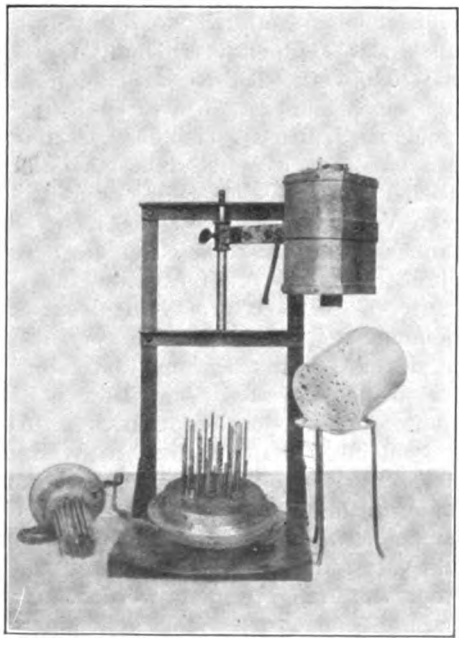


Fig. 2.

Diese Calorimeterart scheint für Zimmertemperaturen zuerst von Dickinson[1]) (Bureau of Standards) angegeben zu sein, nachdem Nernst und seine Mitarbeiter sie für ihre Zwecke entwickelt hatten, nämlich für Temperaturen, bei denen die üblichen Flüssigkeitscalorimeter nicht benutzt werden können.

Seine Anwendbarkeit für hohe Temperaturen hat Magnus[1]) gezeigt.

Viele Einzelheiten sind auch in den Veröffentlichungen von W. P. White[2]) zu finden.

Während der Entwicklung unseres Calorimeters wurde von F. M. Jaeger und E. Rosenbohm[3]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, die die von anderen Forschern gemachten Erfahrungen zusammenfaßt. Sie erreichten damit eine Genauigkeit, die alles bisherige übertrifft, doch nimmt ein Versuch viel Zeit in Anspruch.

Auf die Benutzung eines Weinholdbechers verzichteten wir aus oben angeführten Gründen. Setzt man ihn, wie F. M. Jäger tat, direkt in einen größeren Wasserbehälter, so dürfte die schädliche Rückstrahlung der Außenwand wegfallen.

Unser Apparat war folgendermaßen konstruiert: Ein zylindrischer Aluminiumblock von 14 cm Höhe und 13 cm Durchmesser (3,37 kg) wurde auf einer ausgetrockneten Holzplatte mit drei Glasstäben befestigt, von dieser durch eine 1 cm starke Luftschicht getrennt.

Der Aluminiumblock besitzt oben eine schwach konische Bohrung von 10 cm Tiefe und $1^1/_2$ bis 2 cm Weite, in die eine Feinsilberhülse eingepreßt und mit Roselegierung befestigt war. Ein dicker Schieber aus Aluminium schloß nach Aufnahme des Versuchskörpers die Öffnung dicht ab. Sein Holzgriff führt durch die unten noch näher beschriebenen Schutzwände nach außen.

Die Thermoelemente, die zur Messung der Temperatur des Aluminiumblockes dienen, führten wir von unten in das Calorimeter. Durch diesen Kunstgriff war es möglich, einen Zinkblechmantel wie eine Glocke über den Aluminiumblock zu setzen. Bis auf eine kleine Öffnung, durch die die Substanz beim Versuch in das Calorimeter fällt, umschließt er dasselbe im üblichen Abstand von allen Seiten. Die kleine Öffnung wird sofort nach dem Durchfallen der Substanz durch einen nach außen führenden Faden mit einer drehbar angeordneten Klappe geschlossen. Über das Ganze setzten wir einen Wassermantel von 8 cm Wandstärke. Auch er hat nur eine kleine Öffnung von etwa 2 cm Durchmesser, die immer nur für einen Augenblick geöffnet wird. Die große Wassermenge von 10 l hält die Temperatur im Calorimeter während eines Versuches gut konstant. Um doch noch einen Schutz gegen etwaige starke Schwankungen der Zimmertemperatur zu haben, wurde um das ganze Calorimeter ein Filzbelag von 2 cm Stärke gelegt.

[1]) Dickinson, Journ. Franklin Inst. **179**, 491 (1915).

[1]) Magnus, Ann. Physik (4) **70**, 303 (1923).
[2]) W. P. White, Am. Journ. of Science **47**, 1 (1919).
[3]) Jaeger und Rosenbohm, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, Nr. 4, 513 (1928).

Digitized by Google

Die zur Messung der Calorimetertemperatur dienenden Thermoelemente waren aus Kupfer- und Konstantandrähten von 0,25 mm Stärke hergestellt. Zur Vermeidung einer metallischen Verbindung waren dünne Schmelzpunktbestimmungsröhrchen über die blanken Enden der Thermoelemente gezogen und mit feingepulverter Roselegierung sauber aufgekittet. So geschützt konnten die Elemente in den offenen Enden von Kupferröhren mit Roselegierung befestigt werden und hatten fast metallische Berührung mit ihnen. Diese Kupferröhren wurden in dem scharf ausgetrockneten Holz, auf dem der Aluminiumblock ruhte, fest verkittet. Zu ihrer Aufnahme wurden von unten enge, tiefe Löcher in den Aluminiumblock gebohrt. Im ganzen konnten 37 Röhren in 4 konzentrischen Ringen angeordnet werden. Auch wurden die Bohrungen abwechselnd in 5 verschieden tiefe Zonen des Blockes geführt, und zwar so, daß immer die benachbarten Thermoelemente möglichst verschiedene Tiefen berührten. Ein gleichzeitiges Abtasten des ganzen Aluminiumblockes ist durch diese Anordnung gewährleistet. Bei dem bisher üblichen Einführen von oben können die Elemente günstigenfalls in 2 Ringen eingeführt werden. Die Wärmequelle sitzt aber in der Mitte des Blockes und erwärmt sie zeitweise über die wirkliche Calorimetertemperatur, wie z. B. F. M. Jaeger graphisch nachgewiesen hat. Durch unsere Anordnung wird bei Hintereinanderschaltung aller Elemente der gesamte Wärmezuwachs selbsttätig integriert.

Die verschieden langen Kupferröhren müssen stets in gleicher Stellung in den Aluminiumblock gebracht werden. Eine Führung aus drei verschieden dicken Glasstäben schließt einen Irrtum hierbei aus (vgl. Fig. 2).

Die kalten Lötstellen der Elemente führten wir in dünne, halb mit Quecksilber gefüllte Glasröhren in einen großen Weinholdbecher, dessen Wasser durch einen Propellerrührer gleichmäßig gerührt wird. Eine ganz langsame Veränderung der Wassertemperatur wird in regelmäßigen Intervallen mit einem guten, durchkalibrierten Beckmannthermometer kontrolliert und bei der Berechnung der Temperaturmessung berücksichtigt. Die Genauigkeitsgrenze unserer Temperaturmessungen ist also durch die Ablesemöglichkeit des Beckmannthermometers auf $0{,}0005^0$ reduziert.

Es wurden auch Versuche gemacht, für die kalten Lötstellen die konstante Temperatur eines Umwandlungspunktes auszunutzen.

Bei dem Meyerhofferschen Gemisch — Na_2SO_4, $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, NaCl — stehen die einzelnen Phasen bei 18^0 im Gleichgewicht. Leider wird das Gemisch bei der Umwandlung leicht fest, bietet also für die notwendige Rührung bei den vielen einzelnen Röhren große Schwierigkeiten.

Durch den Sprung Zimmertemperatur gegen Eis wird eine starke Thermokraft erzeugt und dadurch die Meßgenauigkeit der bei den Versuchen hervorgebrachten kleinen Temperaturdifferenz herabgesetzt.

Die von uns eingeschlagene Lösung erfordert zwar etwas mehr Rechnung, sichert aber einen guten Wärmeaustausch und genau bekannte und homogene Temperatur der kalten Lötstellen.

Die elektromotorische Kraft wird mit dem sehr guten Wolff-Dießelhorstschen Kompensationsapparat bestimmt. Die Anordnung enthält fünf Kurbelrheostaten und ist frei von störenden Thermokräften und Übergangswiderständen.

Als Nullinstrument dient ein Schleifengalvanometer von Zeiß. Dasselbe besitzt eine Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-9}$ A/Skalenteil bei 3 Ohm Eigenwiderstand. Bei einem Widerstand von 225 Ohm, den die Thermoelemente aufweisen, ist seine Empfindlichkeit leider nicht so groß, daß man die fünfte Dekade des Kompensationsapparates noch mit Erfolg benutzen kann. Durch Verkürzen der Thermoelemente ließe sich dieser Nachteil etwas beseitigen. Das Galvanometer ist in seiner labilen Stellung mit 640facher Vergrößerung schon sehr empfindlich gegen Erschütterungen. Um davon unabhängig zu werden, wurde das Instrument auf ein Brett gesetzt, das an drei Stahldrähten freischwebend unter einem hohen Bock hängt. Unter dem Brett sind noch zwei gekreuzte Bleche angebracht, die etwa 15 cm tief in dickflüssiges Öl tauchen. Diese Art der Aufhängung erwies sich als sehr gut. Konnte man doch jetzt, auch wenn man das Instrument kräftig anstieß, schon nach wenigen Augenblicken eine völlig sichere Ablesung machen. Sie erfolgten alle Minute. Wie sonst beim Calorimetrieren meist üblich alle 30 Sek. abzulesen, war unnötig, da die Hauptperioden eines Versuches länger sind als beim Arbeiten mit Flüssigkeiten.

Die spezifischen Wärmen bei 100^0 bestimmte H. Umbach in einem bei 100^0 arbeitendem Spezialcalorimeter in der Art des von Roth und Chall (s. o.) beschriebenen. Hierbei war es von Vorteil, daß die Substanz in einem Weinholdbecher mit Wasser von Zimmertemperatur längere Zeit gelassen und dann schnell in das heiße Calorimeter gebracht werden konnte.

Eichung und Arbeitsweise.

Die additive Bestimmung des Wasserwertes, die an sich unsicher ist, fällt bei dem mit Thermoelementen gespickten Aluminiumblock ganz fort. Die bequemste und eleganteste Eichmethode, die elektrische, wurde benutzt, aber durch zwei andere kontrolliert. Auf ein zartes Gerüst aus Glas wurde ein Nickelinheizdraht gewickelt und sein Widerstand bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; er blieb während der Messungen ganz unverändert. Gearbeitet wurde wie bei der Eichung des eingangs beschriebenen Puffercalorimeters. Die zwei anderen Methoden waren: Einwerfen von hocherhitzten Zylindern aus Feinsilber oder Kupfer, die gut in die Bohrung des Aluminiumblockes paßten, und Ein-

Digitized by Google

bringen einer gewogenen Eismenge von genau 0°. Das Kupfer wurde zum Schutz vor Oxydation mit einer dünnen, fest anhaftenden Feinsilberschicht überzogen. Die spezifischen Wärmen der Eichstoffe sind gut bekannt, für Silber vgl. S. 299, für Kupfer wurden in entsprechender Weise folgende Daten als die sichersten gefunden:

$$\bar{c}^{t}_{20} = 0{,}0924 + 0{,}000\,008\,73\,(t - 20) + 0{,}000\,000\,006\,00\,(t - 20)^2$$

t	$\bar{c}^{t}_{20}$	t	$\bar{c}^{t}_{20}$
100°	0,0931	500°	0,0980
200	0,0942	600	0,0995
300	0,0953	700	0,1011
400	0,0966		

Für die Eichung mit Eis wurde die von dem einen von uns angegebene Schmelzwärme 79,67 cal/g benutzt[1]). Um ein schnelles Schmelzen des Eises zu erreichen, mußte eine genau in die Bohrung des Aluminiumblocks passende Silberhülse angefertigt werden. Der Wärmeaustausch war dadurch schon nach etwa 7 Minuten (ungefähr der gleichen Zeit wie bei bei den übrigen Messungen) völlig erreicht. Als mittlere spezifische Wärme des Schmelzwassers zwischen 0 und 20° wurde nach den Messungen der PTR 1,0012 eingesetzt.

Die einzelnen Eichmethoden ergaben folgende Werte:

Elektr.	Ag	Cu	Eis
753,8	754,6	753,6	753,0

Das Mittel aus allen Eichungen beträgt 754,2 ± 0,9 g Wasser pro Millivolt etwa 503 g Wasser pro °C entsprechend. Obigem Eichwert entsprechend wurde auch bei den Messungen nur mit Millivolt gerechnet.

Bei der Ausführung eines Versuches wurde die Temperatur des elektrischen Ofens in Abständen von 5 Minuten auf Konstanz geprüft.

Die von den Thermoelementen des Calorimeters erzeugte EMK wurde alle Minute kompensiert (Vorperiode). War der Gang genügend regelmäßig geworden, so wurde die Substanz in den geöffneten Aluminumblock fallen gelassen und der Schieber des Al-Blocks sowie die beiden Öffnungen der Calorimeterhüllen sofort wieder geschlossen und der Ofen in seine alte Lage zurückgeschwenkt.

Die Gefahr, beim Überführen des Versuchskörpers in das Calorimeter Wärme zu verlieren, ist ziemlich gering, denn nur die Metallhülse, die etwa zu 10% an dem Wärmetransport beteiligt ist, käme bei einer Fallhöhe von 27 cm für einen Wärmeverlust in Frage, und das Überführen dauert weniger als 1 Sekunde.

Die Bestimmung der Temperaturänderung im Calorimeter bietet keine Schwierigkeit. Abweichend von der üblichen Rechnung (s. o.) ist nur, daß es bei diesem Apparat nötig ist, eine etwaige Temperaturänderung der „kalten" Lötstelle, die am Beckmannthermometer abgelesen ist, in Millivolt umzurechnen. Wiederholtes Messen mit zwei guten Thermometern und der Sprung Glaubersalz-Zimmertemperatur ergaben in guter Übereinstimmung fast genau 1,50 mV für ein Grad. Aus diesem Wert folgt für das einzelne Element eine Thermokraft von 40,5 Mikrovolt pro Grad. Die spezifische Gangänderung des Aluminiumblockcalorimeters ist im Mittel 0,0035, wenn die Ablesungen alle Minute erfolgen.

Es lassen sich pro Tag 4 Messungen ausführen; die Apparatur ist handlich und genau.

2. Messungsergebnisse.

Gemessen wurden spezifische Wärmen von SiO_2 in verschiedenen Modifikationen, von CaO, $CaSiO_3$, Al_2O_3, Kryolith, NaCl, Fe und verschiedenen Eisenerzen, die Umwandlungswärmen von α-Eisen in β-Eisen, von α-Kryolith in β-Kryolith, die Schmelzwärmen von NaCl und β-Kryolith.

In der letzten Spalte der folgenden Tabellen bedeutet: U. oder Ch., daß Dr. Umbach oder Dr. Chall im 50- oder 100°-Calorimeter gemessen hat, Pu.-K. bedeutet Puffercalorimeter, Al-Bl. Aluminiumblockcalorimeter.

Wo keine Änderung des Zustandes (Umwandlung oder Schmelzen) eintritt, liegen die Einzelwerte der gemessenen mittleren spezifischen Wärmen auf einer glatten, allmählich langsamer ansteigenden Kurve. Zum Ausgleich und zur Interpolation wurden Formeln von der Art

$$\bar{c}^{t}_{20} = a + b\,(t - 20) - c\,(t - 20)^2$$

benutzt, denen keinerlei theoretische Bedeutung zukommt, die keine weitgehende Extrapolation nach oben oder unten zulassen (denn die spezifische Wärme hätte alsdann bei höheren Temperaturen ein Maximum!), die aber innerhalb unseres Versuchsbereichs (meist 20 bis 900°) gute Dienste leisten.

Kieselsäure-Modifikationen.

Ein natürlicher, sehr reiner, 15 g schwerer Quarzkristall ($d_{18°} = 2{,}6378$) wurde im elektrischen Ofen über 600° erhitzt. Da er dabei durch feine Risse opak wurde, hatte er sich in β-Quarz umgewandelt. Zu anderen Versuchen wurde sehr reiner Quarzsand (99,92% SiO_2; $d_{18°} = 2{,}6359$) aus Dalmatien benutzt[1]); er wurde in eine dünne Feinsilberampulle gefüllt. Die zur Rechnung verwendeten Zahlen für die mittlere spezifische Wärme des Feinsilbers sind S. 299 bei der Eichung angegeben.

[1]) W. A. Roth, Ztschr. physikal. Chem. **63**, 441 (1908). 1913/14 fand Dickinson im Bureau of Standards 79,63 u. 79,74 cal/g (vgl. Landolt-Börnstein-R.-S.).

[1]) Vgl. Roth u. Chall (a. a. O.). Die Lösungswärmen beider Quarzarten unterschieden sich nur um etwa 1%, während amorphes, aus $SiCl_4$ gefälltes und geglühtes SiO_2 eine über 10% größere Lösungswärme gab.

Digitized by Google

Lagen zwei oder mehr Ausgangstemperaturen nahe beieinander, so wurden die Versuchsreihen kombiniert. Folgende Werte wurden gefunden:

t	beobachtet	berechnet	Differenz	
595°	0,2480	0,2459	+ 0,0021	3 Best. Pu.-K.
644	0,2480	0,2488	− 0,0008	2 „ „
712	0,2530	0,2525	+ 0,0005	3 „ „
802	0,2540	0,2561	− 0,0021	1 „ „
898	0,2588	0,2583	+ 0,0005	1 „ „

Die berechneten Werte ergeben sich aus der Ausgleichsformel für β-Quarz:

$$0{,}1794 + 0{,}0001645\,(t - 20) - 0{,}0000000850\,(t - 20)^2.$$

W. P. White fand im Geophysical Laboratory mit einem komplizierteren und präziseren Apparat[1]) zwischen 0 und 900° die mittlere spezifische Wärme 0,2591, während aus obiger Formel 0,2583 folgt und wir für 20 bis 898° 0,2588 fanden. Wir haben also mit dem neuen Calorimeter einen guten Anschluß an Whites Präzisionsmessungen erhalten. Bei einer so hohen Temperatur wie 900° macht die kleine Differenz zwischen unserer Endtemperatur (20°) und Whites (0°) wenig mehr aus. Obige Formel gibt also Whites und unsere Messungen zwischen 20 und 900° wieder.

Der unterhalb von 575° stabile α-Quarz hat bei tiefen Temperaturen eine etwas kleinere mittlere spezifische Wärme als der oberhalb 575° stabile β-Quarz; das entspricht der bekannten Regel, von der im Grunde nur der Diamant eine Ausnahme darstellt.

Die Ergebnisse sind bei

	beobachtet	
96°	0,1911	7 Versuche U.
455	0,2325	1 Vers. Pu.-K.
503	0,2330	3 Vers. Al-Bl. u. Pu.-K.

Da nur drei Daten vorliegen, ließe sich wohl eine Formel wie für β-Quarz ableiten, aber ein Ausgleich wäre nicht möglich. Auch scheint uns der Wert für 20 bis 505° etwas zu klein; eine parabolische Formel, die obige drei Werte wiedergibt, würde schon bei 508°, also 70° unter dem Umwandlungspunkt, ein Maximum für die mittlere spezifische Wärme von α-Quarz ergeben, was zu stark abnehmenden Werten für die wahre spezifische Wärme führen würde. Das ist unwahrscheinlich.

Jedenfalls ist die spezifische Wärme von α-Quarz zwischen 20° und dem Umwandlungspunkt kleiner als die von β-Quarz, und die von Perrier und Roux[2]) für den Umwandlungspunkt angegebene Umwandlungswärme von + 240 cal/Mol würde bei Zimmertemperatur etwas kleiner werden.

[1]) Sill. Journ. (4), **47**, 1 (1919).
[2]) Arch. sc. phys. Gen. (8) **5**, 310 (1923).

Magnus fand für α-Quarz zwischen 17 und 99° eine spezifische Wärme von 0,1887[1]), während wir für das gleiche Temperaturintervall 0,1911 fanden. Die aus seinen Daten folgende Interpolationsformel $0{,}1796 + 0{,}0001648\,(t - 16) - 0{,}0000000642\,(t - 20)^2$ gibt unsere Resultate nicht wieder, sondern bei hohen Temperaturen merklich größere Werte.

Es wurde ferner Quarzglas und amorphes SiO_2 untersucht, das durch Hydrolyse von $SiCl_4$ und nachheriges Glühen gewonnen war; vgl. Roth und Chall a. a. O.

Letztere Modifikation hatte eine erheblich kleinere Dichte: $d_{18°} = 2{,}1778$ gegen α-Quarz 2,6378 und Quarzsand 2,6359, und eine um etwa 11% größere Lösungswärme in Flußsäure, während die Lösungswärme gegen den Quarzsand, der ein wenig amorphe Kieselsäure enthielt, nur um 1% größer war.

Amorphe Kieselsäure aus $SiCl_4$:

t	$\bar{c}^t_{20°}$ beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
50	0,1816	0,1811	+ 0,0005	3 Vers. Ch.
606	0,220	0,2255	− 0,0055	1 „ Pu.-K.
668	0,229	0,2285	+ 0,0005	2 „ „
722	0,235	0,2315	− 0,0035	3 „ „
861	0,238	0,2370	+ 0,0010	1 „ „
933	0,2395	0,2395	± 0,0000	1 „ „

Zum Ausgleich diente die Formel:

$$\bar{c}^t_{20°} = 0{,}1782 + 0{,}000104\,(t - 20) - 0{,}0000000403\,(t - 20)^2.$$

Vergleichswerte liegen in der Literatur unseres Wissens nicht vor. Anders beim Quarzglas. Zur Untersuchung kam ein kompakter Zylinder von 9,82 g ($d_{18°} = 2{,}2058$), der auch nach Erhitzung auf 900° noch keine Spur von Kristallinität zeigte.

t	$\bar{c}^t_{20°}$ beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
96,5°	0,1877	0,1873	+ 0,0004	5 Vers. U.
435	0,2155	0,2210	− 0,0045	2 „ Pu.-K.
493	0,225	0,2255	− 0,0005	2 „ „
580	0,2325	0,2315	+ 0,0010	2 „ „
600	0,233	0,2330	0	2 „ „
655	0,2365	0,2365	0	3 „ „
741	0,2445	0,2415	+ 0,0030	3 „ „
855	0,247	0,2465	+ 0,0005	1 „ „

$$c^t_{20°} = 0{,}1782 + 0{,}0001231\,(t - 20°) - 0{,}0000004937\,(t - 20°)^2.$$

Die in der Literatur (vgl. Landolt-Börnstein-R.-S.) angegebenen Zahlen für die mittlere spezifische Wärme von Quarzglas gehen schlecht zusammen; augenscheinlich ist „Quarzglas" kein scharf definierter Körper, auch scheint es sich bei höheren Temperaturen umzuwandeln. Die von White (a. a. O.) gegebene Interpolationsformel versagt oberhalb von 500°; eine aus den Zahlen für

[1]) Phys. Ztschr. **14**, 5 (1913).

Digitized by Google

100, 500 und 900° abgeleitete Formel gibt die Werte für 300 und 700° schlecht wieder. Seine Zahlen für höhere Temperaturen (0 bis 500°, 0,2302, 0 bis 700° 0,2423, 0 bis 900° 0,2512) stimmen mit unseren Werten ziemlich gut; sie liegen nur wenig höher. Hingegen sind die Daten von Magnus, Schläpfer und Debrunner, Bornemann und Hengstenberg, Hildebrand, Duschak, Foster und Beebe (Literatur vgl. Landolt-Börnstein-R.-S., 5. Aufl., Bd. II und I. Ergänzungsband) durchweg erheblich höher als die unsrigen, im Mittel um etwa 0,005.

Aus der vollständigsten Meßreihe (Schläpfer und Debrunner) folgt die Interpolationsformel:

$$\bar{c}^{t}_{20°} = 0{,}1810 + 0{,}0001321\,(t - 20) - 0{,}0000005855\,(t - 20)^2.$$

Für 100° gibt sie einen etwas zu kleinen Wert, für alle höheren Temperaturen gibt sie die Beobachtungen sehr gut wieder.

Calciumoxyd.

Für die Versuche verwandten wir 6 g CaO (Kahlbaum — 99,94%), das zur Zersetzung von kleinen Mengen $Ca(OH)_2$ vorher bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde.

Die in der Literatur angegebenen Messungen beziehen sich hauptsächlich auf sehr tiefe Temperaturen (Nernst, Schwers und Koref). Unseren Messungen vergleichbar sind die von Magnus[1]). Da nur drei Werte angegeben sind, läßt sich daraus eine sichere Kurve nicht konstruieren.

	t	beobachtet	nach unserer Formel	Differenz	
Eigene Werte	417	0,2121	0,2121	+ 0,0000	Al-Bl.
	474	0,2148	0,2147	+ 0,0001	„
	592	0,2215	0,2206	+ 0,0009	„
2 Versuche	650	0,2234	0,2232	+ 0,0002	„
	758	0,2275	0,2273	+ 0,0002	„
2 Versuche	794	0,2286	0,2284	+ 0,0002	„
	852	0,2281	0,2301	− 0,0020	„
Magnus:	100	0,1882	0,1882	+ 0,0000	
	319	0,2016	0,2053	− 0,0037	
	534	0,2189	0,2178	+ 0,0011	

Unsere Messungen mit dem Ganzmetallcalorimeter ergeben folgende Ausgleichsformel:

$$\bar{c}^{t}_{20°} = 0{,}1823 + 0{,}0000879\,(t - 20) - 0{,}0000000366\,(t - 20)^2.$$

Künstlicher Wollastonit.

Natürlicher Wollastonit war in der erforderlichen Reinheit nicht zu beschaffen.

Die künstliche Herstellung nach Gmelin-Kraut[2]) lieferte ein reines Calciummetasilikat von der Dichte $_{18°}$ 2,9163. Für die Versuche benutzten wir 10 g Einwage.

[1]) Ann. d. Phys. (4) **31**, 597 (1910).
[2]) Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie. 7. Aufl. Bd. III. Abt. I, 246 (1912).

Die Messungen bis 900° ergaben folgende Werte:

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
50	0,1780	0,1782	− 0,0002	Kopp
505	0,2170	0,2174	− 0,0004	Pu.-Kal.
705	0,2280	0,2280	+ 0,0000	„
704	0,2292	0,2280	+ 0,0012	Al.-Bl.
646	0,2257	0,2252	+ 0,0005	„
862	0,2339	0,2337	+ 0,0002	„
884	0,2330	0,2343	− 0,0013	„

Die berechneten Werte folgen aus der Interpolationsformel:

$$\bar{c}^{t}_{20°} = 0{,}1749 + 0{,}0001107\,(t - 20) - 0{,}0000000485\,(t - 20)^2.$$

Von White liegen a. a. O. Werte vor, die zu der Interpolationsformel führen:

$$\bar{c}^{t}_{0°} = 0{,}1808 + 0{,}0000888\,t - 0{,}0000000322\,t^2.$$

Unsere zwischen 20° und höheren Temperaturen bestimmten Werte konnten damit verglichen werden, da die Umrechnung auf 0° nur die letzte Stelle erniedrigt.

Ein Vergleich mit den Messungen Whites ergibt folgendes Bild:

t	White berechnet	eigene Werte berechnet	Differenz
500	0,2172	0,2170	+ 0,0002
700	0,2272	0,2284	− 0,0012
900	0,2347	0,2344	+ 0,0003

Die beiden Versuchsreihen gehen also gut zusammen.

Aluminiumoxyd.

Die Messungen wurden mit einem aus der Schmelze auskristallisierten, sehr porösem, 10 g schwerem Stück von großer Reinheit ausgeführt.

In der Literatur sind kaum Werte zu finden. V. Regnault hat 1841 bei 100° Versuche mit Korund und Saphir gemacht. Die Angaben unterscheiden sich um 10%, die auf die verschiedenen Substanzen zurückzuführen sind. Russel[1]) hat Bestimmungen bei sehr tiefen Temperaturen vorgenommen, während v. Wartenberg und Witzel[2]) eine Methode angeben, nach der sie mit 10% Unsicherheit die spezifischen Wärmen von Oxyden oberhalb von 2000° in der Bombe bestimmen.

t	beobachtet	berechnet	Differenz
96	0,2030	0,2031	− 0,0001
352	0,2315	0,2311	+ 0,0004
438	0,2385	0,2385	+ 0,0000
568	0,2484	0,2476	+ 0,0008
603	0,2482	0,2496	− 0,0014
653	0,2524	0,2522	+ 0,0002
725	0,2545	0,2554	− 0,0009
736	0,2562	0,2558	+ 0,0004
914	0,2606	0,2602	+ 0,0004

[1]) Physikal. Ztschr. **13**, 59 (1912).
[2]) Ztschr. Elektrochem. **25**, 209 (1919)

Digitized by Google

Unsere Messungen mit dem Ganzmetallcalorimeter, die bis über 900° durchgeführt sind, ergaben folgende Formel:

$$\bar{c}^{t}_{20^\circ} = 0{,}1930 + 0{,}0001382\,(t - 20) - 0{,}0000000705\,(t - 20)^2.$$

Kryolith.

Für die Untersuchung des Kryoliths diente eine von den Lautawerken künstlich hergestellte Probe ($d_{18} = 2{,}9482$; Analyse: 12,81% Al, 30,02% Na, 53,45% F, 0,27% SiO_2, 0,04% Fe_2O_3, 0.85% H_2O).

Dieser Stoff ist besonders interessant wegen seines Umwandlungs- und seines verhältnismäßig tiefen Schmelzpunktes[1]), so daß eine Bestimmung der Umwandlungs- und Schmelzwärme möglich ist.

Mißt man den Wärmeinhalt einer Probe zwischen den drei Temperaturen t_1, t_2, t_3 und 20°, wobei t_1 erheblich über dem Umwandlungspunkt, t_2 wenig darüber und t_3 darunter liegen soll, und nimmt man an, daß sich bei der Endtemperatur des Calorimeters (20°) stets die bei tiefen Temperaturen stabile α-Modifikation bildet, so kann man die Umwandlungswärme aus den drei Messungen ableiten. Sicherer ist es, wenn man sämtliche Werte durch eine Kurve ausgleicht und mit dem Sprung des Wärmeinhalts beim Umwandlungspunkt rechnet.

Entsprechendes gilt für die Schmelzwärme.

Die Veränderung der spezifischen Wärmen an beiden Punkten läßt sich sicher beobachten.

Kochsalz.

Zur Kontrolle der Methode bestimmten wir den Wärmeinhalt von flüssigem und festem Natriumchlorid, dessen Schmelzwärme Plato[2]) und S. Zemczužny[3]) aus Abkühlungskurven abgeleitet haben. Letzterer fand einen erheblich anderen Wert als Plato, doch ist Platos Messung anscheinend mehr Gewicht beizulegen, da er außer Abkühlungskurven auch die Wärmeinhalte bestimmt hat und dabei zu gleichen Resultaten für die Schmelzwärme kommt.

Der Schmelzpunkt von Natriumchlorid (800°) konnte von uns aus der Abkühlungskurve in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Literaturangaben sehr scharf abgeleitet werden.

Die spezifische Wärme zeigte am Schmelzpunkt ein plötzliches Anwachsen auf fast den doppelten Wert. Da im Ofen etwas NaCl verdampfte, wurde das Gewicht nach jedem Versuch kontrolliert.

Der Verlauf der Kurve läßt sich bis zum Schmelzpunkt durch folgende Formel ausdrücken:

$$\bar{c}^{t}_{20^\circ} = 0{,}2006 + 0{,}00007024\,(t - 20) - 0{,}0000000375\,(t - 20)^2.$$

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
99	0,2069	0,2059	+ 0,0010	Magnus
763	0,2279	0,2321	− 0,0042	„
539	0,2252	0,2270	− 0,0018	Eigene Messungen im Al.-Bl.
640	0,2309	0,2297	+ 0,0012	
690	0,2296	0,2308	− 0,0012	
739	0,2314	0,2317	− 0,0003	
782	0,2339	0,2323	+ 0,0016	
785	0,2328	0,2325	+ 0,0003	

Aus zwei Messungen dicht über dem Schmelzpunkt folgt der Wärmeinhalt für geschmolzenes Natriumchlorid zwischen 825 und 20° zu 0,395 cal pro Grad und Gramm.

Die Schmelzwärme ergibt sich aus dem Wärmeinhalt der festen und flüssigen Substanz bei 800°:

$$1\,g \cdot 780 \cdot 0{,}3950 = 308{,}1\ (fl.)$$
$$1\,g \cdot 780 \cdot 0{,}2326 = 181{,}4\ (f.)$$

Schmelzwärme von NaCl = 126,7 cal/g
„ „ „ = 7,41 kcal/Mol.

Plato fand 7,20 kcal/Mol.

Die Messungen mit Kryolith ergaben folgende Werte:

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
96	0,2402	0,2395	+ 0,0007	U.
454	0,2891	0,2904	− 0,0013	Al.-Bl. 1 Versuch
529	0,2983	0,2976	+ 0,0007	„ 1 „
607	0,3161	0,3156	+ 0,0005	„ 1 „
649	0,3203	0,3198	+ 0,0005	„ 3 Versuche
752	0,3309	0,3301	+ 0,0008	„ 1 Versuch
866	0,3402	0,3415	− 0,0013	„ 2 Versuche
953	0,3501	0,3502	− 0,0001	„ 1 Versuch
986	0,3639	—	—	„ 2 Versuche
1033	0,4433	—	—	„ 1 Versuch
1098	0,4573	—	—	„ 1 „

Aus den Messungen bis zum Umwandlungspunkt bei 565° ergibt sich nach graphischem Ausgleich folgende Formel für α-Kryolith:

$$0{,}2251 + 0{,}0001977\,(t - 20) - 0{,}0000001086\,(t - 20)^2.$$

Vom Umwandlungspunkt bis zum Schmelzpunkt nimmt die spezifische Wärme des β-Kryolith linear zu. Die Formel für dieses Gebiet ist:

$$0{,}2359 + 0{,}0001977\,(565 - 20) - 0{,}0000001086\,(565 - 20)^2 + 0{,}000100\,(t - 565).$$

Da der Kryolith nicht ganz rein war, hatte er einen unscharfen Schmelzpunkt.

Die beiden Versuche bei 986° scheinen sich auf schon teilweise geschmolzene Substanz zu beziehen.

Die Messungen bei 1033° und 1098° zeigen den Verlauf der Kurve oberhalb des Schmelzpunktes. Zeichnet man die Kurvenäste bis zur mittleren Schmelztemperatur von 1000° aus, so findet man die Schmelzwärme bei 1000°:

[1]) N. Puschin, Ztschr. anorgan. Chem. **81**, 347 (1913).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **55**, 737 (1906).
[3]) Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 403 (1910).

Digitized by Google

$$1\,g \cdot 0{,}4362 \cdot 980 = 427{,}5$$
$$1\,g \cdot 0{,}3554 \cdot 980 = 348{,}3$$

Schmelzwärme für Kryolith = 79,2 cal/g
" " " = 16,64 kcal/Mol.

Die Umwandlungswärme ergibt sich entsprechend zu 1,24 kcal/Mol. Für die Verunreinigungen konnte keine Korrektur angebracht werden.

Eisen (Analyse s. u.).

Die spezifischen Wärmen von sehr reinem Eisen sind bereits gemessen. Einen genauen Verlauf der Kurve gibt z. B. R. Durrer[1]).

Wir verwandten ein ziemlich reines Eisen mit 0,055% C, 0,023% S, 0,18% P, 0,39% Mn; kein Si. Die Hauptverunreinigung, das Mangan, beeinflußt die spezifische Wärme des Eisens nicht merklich, da Mn und Fe fast die gleichen Atomgewichte haben; der Einfluß des Phosphors ist nicht ganz leicht rechnerisch zu eliminieren, aber bei 0,18% nicht groß.

Bei der Erhitzung mußte eine Oxydation sorgfältig vermieden werden. Zu diesem Zwecke wurde der Zylinder versilbert. Der Überzug hielt die Erhitzung bis 800° gut aus.

Bis 720° ergaben die Messungen die Formel:

$$0{,}1060 + 0{,}00006003\,(t - 20).$$

Nach der hier einsetzenden Umwandlung ergibt sich ein stärkeres Anwachsen der spezifischen Wärme.

t	beobachtet	berechnet	Differenz
509	0,1354	0,1354	+ 0,0000
545	0,1375	0,1375	± 0,0000
619	0,1417	0,1420	− 0,0003
659	0,1446	0,1444	+ 0,0002
694	0,1465	0,1465	± 0,0000
774	0,1586	—	—
831	0,1597	—	—

Die Kurvenstücke wurden auf 750° als mittlere Umwandlungstemperatur extrapoliert und dienten zur Berechnung der Umwandlungswärme.

$$1\,g \cdot 0{,}158 \cdot 730 = 115{,}3\ cal$$
$$1\,g \cdot 0{,}150 \cdot 730 = 109{,}5\ cal$$

Umwandlungswärme = 5,8 cal/g
" = 0,324 kcal/Gr.-Atom.

Nach Menthen 0,313, nach Durrer an reinstem Eisen (0,0013% S) 0,366 kcal (vgl. Landolt-Börnstein).

Eisenerze.

Bisher sind die spezifischen Wärmen der oxydischen Eisenerze trotz ihrer Wichtigkeit einer systematischen Bestimmung kaum unterzogen. Vergleichswerte für höhere Temperaturen liegen also nicht vor, nur für tiefere.

[1]) R. Durrer, Dissertation. Aachen 1915.

Roteisenstein.

Wegen besserer Wärmeleitung wurde Roter Glaskopf mit 1,19% SiO_2 und 0,08% H_2O Verunreinigung ($d_{18} = 5{,}0889$) als Stück (20 g) untersucht, und zwar im Ganzmetallcalorimeter.

Oberhalb von 700° biegt die gefundene Kurve auffällig nach unten ab. Eine spätere Messung zeigt nach längerer Erhitzung eine Gewichtsabnahme von $^1/_2$%, die auf eine allmählige Zersetzung in Fe_3O_4 schließen läßt. Auch Wüst[1]) hat diese Zersetzung gefunden.

Unsere Messungen ergaben:

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
95	0,1598	0,1604	− 0,0006	U.
225	0,1746	0,1744	+ 0,0002	Al-Bl.
350	0,1854	0,1860	− 0,0006	"
461	0,1952	0,1948	+ 0,0004	"
526	0,1995	0,1993	+ 0,0002	"
569	0,2027	0,2021	+ 0,0006	"
685	0,2084	0,2085	− 0,0001	"
764	(0,2106)	—	—	"
824	(0,2110)	—	—	"

Aus diesen Werten folgt die bis 700° gültige Formel:

$$0{,}1514 + 0{,}0001239\,(t - 20) - 0{,}0000000577\,(t - 20)^2.$$

Auf reines Fe_2O_3 umgerechnet, werden die Zahlen um 0,0005 kleiner.

Magnetit.

Magnetit aus Lappland (67,24% Fe_2O_3, 30,31% FeO, 1,31% $FeSiO_3$, 0,15% $CaSiO_3$, 0,94% SiO_2) wurde gepulvert in eine Ampulle gefüllt, die gut in den Aluminiumblock hineinpaßte und etwa 20 g Substanz aufnehmen konnte. Magnetit zeigte einen ähnlichen Kurvenverlauf wie Fe_2O_3:

$$\bar{c}^{\,t}_{20} = 0{,}1487 + 0{,}000148\,(t - 20) - 0{,}0000000725\,(t - 20)^2\ ^2).$$

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
96,5	0,1592	0,1596	− 0,0004	U.
219	0,1766	0,1753	+ 0,0013	Al.-Bl. 1 Versuch
448	0,1982	0,1987	− 0,0005	" 1 "
586	0,2095	0,2093	+ 0,0002	" 2 Versuche
678	0,2137	0,2147	− 0,0010	" 3 "
738	0,2176	0,2176	+ 0,0000	" 3 "
783	0,2188	0,2194	− 0,0006	" 1 Versuch

Der Einfluß der Verunreinigungen hebt sich heraus.

Fayalit.

Für die Messungen diente gutes Material aus einer Fundstelle im Harz (97,84% Fe_2SiO_4, 0,54% Fe_3O_4, 0,50% Al_2O_3, 0,23% MgO, 0,15% CaO, 0,64% SiO_2); $d_{18} = 4{,}2778$.

[1]) Mitteilungen aus dem eisenhüttenmännischen Institut Aachen. II, S. 111.

[2]) Die Molarwärme bei 20° C stimmt mit dem Wert von R. W. Millar, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 215 (1929) gut überein.

Digitized by Google

Sichere Messungen konnten nur bis 700° durchgeführt werden, da bei einer Ausgangstemperatur von 880° Oxydation (Schwarzfärbung) eintrat. Infolge von Sauerstoffaufnahme fiel bei diesem Versuch die scheinbare spezifische Wärme erheblich zu hoch aus.

Die Messungen im Ganzmetallcalorimeter mit 8 g Substanz ergaben:

t	beobachtet	berechnet	Differenz	Bemerkungen
96	0,1548	0,1550	− 0,0002	U.
450	0,1923	0,1922	+ 0,0001	2 Versuche
557	0,2007	0,2001	+ 0,0006	3 „
615	0,2022	0,2036	− 0,0014	1 Versuch
695	0,2085	0,2078	+ 0,0007	1 „
888	(0,253)	—	—	zersetzt

Hieraus ergibt sich die bis 700° gültige Formel:

$$\bar{C}_{20}^{t} = 0{,}1447 + 0{,}0001407\,(t - 20) - 0{,}0000000700\,(t - 20)^2.$$

Auf reines Fe_2SiO_4 umgerechnet, werden die Zahlen um 0,0006 kleiner.

Eisenspat.

Eine Substanz ohne Verunreinigungen zu erhalten, war nicht möglich.

Die mit unreinem Material (Brasilien, d_{18}=3,4970) gemachten Messungen waren unbrauchbar, da schon weit unter 300° eine erhebliche Zersetzung auftrat, obgleich dauernd CO_2 durch den Ofen geleitet wurde. Hedval[1]) gibt abweichend von anderen Forschern die Zersetzungstemperatur zu 195 bis 200° an, die aber durch unsere Beobachtungen bestätigt wird.

Die mittlere spezifische Wärme zwischen 20,5 und 95,3° bestimmte Umbach zu 0,196.

Die mittleren spezifischen Wärmen für alle untersuchten Substanzen wurden von 100 zu 100° nach unseren Interpolationsformeln auf die mittleren und wahren Molarwärmen umgerechnet und in folgender Tabelle zusammengestellt. Die Werte für Roten Glaskopf (Fe_2O_3) und Fayalit (Fe_2SiO_4) sind auf Reinheit der Substanzen umgerechnet; bei Eisen und Kryolith wurden die Bruttowerte eingesetzt.

Tabelle der mittleren Molarwärmen zwischen 20° und t°.

	100°	200°	300°	400°	500°
SiO_2, gefällt	11,19	11,75	12,26	12,73	13,14
Quarzglas	11,27	11,94	12,54	13,08	13,57
Calciumoxyd	10,60	11,04	11,44	11,80	12,12
Wollastonit	21,19	22,45	23,47	24,39	25,19
Aluminiumoxyd	20,75	21,98	23,06	23,99	24,79
α-Kryolith[1])	50,43	54,00	57,11	59,73	61,94
Natriumchlorid	12,04	12,39	12,70	12,97	13,19
α-Eisen[1])	6,19	6,52	6,86	7,19	7,53
Roter Glaskopf	25,61	27,35	28,92	30,29	31,47
Magnetit	37,07	40,05	42,72	45,03	47,00
Fayalit	31,56	34,07	36,27	38,20	39,83
Eisenspat	22,72	—	—	—	—

[1]) Verh. geol. Ver. Stockholm **47** (1926).

	600°	700°	800°	900°
β-Quarz	14,79	15,13	15,38	15,51
SiO_2, gefällt	13,51	13,83	14,10	—
Quarzglas	13,99	14,36	14,67	—
Calciumoxyd	12,39	12,62	12,82	—
Wollastonit	25,87	26,45	26,91	—
Aluminiumoxyd	25,42	25,93	26,29	26,50
β-Kryolith[1])	66,12	68,22	70,32	72,42
Natriumchlorid	13,37	13,50	13,60	—
α-Eisen[1])	7,86	8,20	—	—
Roter Glaskopf	32,48	33,29	—	—
Magnetit	48,67	49,96	50,93	—
Fayalit	41,20	42,26	—	—

Tabelle der wahren Molarwärmen bei t°.

	100°	200°	300°	400°	500°
SiO_2, gefällt	11,66	12,71	13,63	14,40	15,03
Quarzglas	11,83	13,08	14,14	15,04	15,75
Calciumoxyd	10,97	11,80	12,50	13,08	13,54
Wollastonit	22,26	24,39	26,19	27,64	28,75
Aluminiumoxyd	21,92	24,05	25,87	27,27	28,23
α-Kryolith	53,47	59,99	65,15	68,93	71,34
Natriumchlorid	12,34	12,99	13,51	13,89	14,15
α-Eisen	6,46	7,13	7,80	8,47	9,14
Roter Glaskopf	27,08	30,32	33,01	35,15	36,73
Magnetit	39,59	45,12	49,66	53,20	55,73
Fayalit	33,68	38,30	42,05	44,97	47,02

	600°	700°	800°
β-Quarz	17,08	17,13	—
SiO_2, gefällt	15,51	15,84	16,03
Quarzglas	16,29	16,64	16,82
Calciumoxyd	13,87	14,08	14,16
Wollastonit	29,54	29,98	30,08
Aluminiumoxyd	28,77	28,87	—
β-Kryolith	75,92	80,12	84,32
Natriumchlorid	14,27	14,26	—
α-Eisen	9,81	10,48	—
Roter Glaskopf	37,75	38,23	—
Magnetit	57,23	57,74	—
Fayalit	48,23	48,85	—

Bildungswärme von Wollastonit.

Die Angaben über die Bildungswärme von Calciummetasilikat, die für die Metallurgie sehr wichtig ist, gehen weit auseinander. Roth und Chall (s. o.) haben durch Kombination einer Reihe von Lösungswärmen bei 50° die Bildungswärme: $CaO + SiO_2 = CaSiO_3 + 19{,}66$ kcal bestimmt.

Nach dem Kirchhoffschen Gesetz läßt sich diese bei 50° gemessene Wärmetönung auf hohe Temperaturen umrechnen, da die mittleren Molarwärmen von CaO, SiO_2 und $CaSiO_3$ bis zu diesen Temperaturen bekannt sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zeigt folgende mit unseren Messungen berechnete Tabelle[2]):

[1]) Analysen siehe S. bzw. 305 306.

[2]) Die von Roth und Chall (Ztschr. Elektrochem. **34**, 197 [1928]) angegebenen Werte sind falsch berechnet und durch die obigen zu ersetzen. — Der dort für die mittlere spezif. Wärme von α-Quarz zwischen 20 und 50° gefundene Wert (0,1844) ist benutzt worden.

Digitized by Google

t°	Bildungswärme kcal	Bemerkungen
20	+ 19,68	α-Quarz
50	+ 19,66	α-Quarz
600	+ 18,98	β-Quarz
800	+ 18,68	β-Quarz
900	+ 18,62	β-Quarz

Zusammenfassung.

Für die Bestimmung von spezifischen Wärmen bis zu hohen Temperaturen wurden zwei neue Calorimeter ausgebildet.

Die Hauptfehlerquelle ist gewöhnlich die Verdampfung des Wassers beim Einbringen des heißen Versuchskörpers.

In vorliegender Arbeit ist sie einmal dadurch vermieden, daß die Substanz in eine Hülse mit Puffergemisch fällt. Die Hülse hängt in der Calorimeterflüssigkeit (Petroleum).

Im zweiten Fall ist ein Ganzmetallcalorimeter entwickelt. Das Innere eines Aluminiumblockes wird mit 37 Thermoelementen abgetastet. Die Elemente sind von unten eingeführt und erlauben so ein völlig unbehindertes Arbeiten.

Die Calorimeter dienten zur Messung

1. der spezifischen Wärmen bis zu hohen Temperaturen von Kieselsäure, Calciumoxyd, Wollastonit, Aluminiumoxyd, Kryolith, Natriumchlorid, Eisen, rotem Glaskopf, Magnetit, Fayalit;
2. der Umwandlungswärmen von α- in β-Quarz, von α- in β-Kryolith und von α- in β-Eisen;
3. der Schmelzwärmen von Natriumchlorid und Kryolith.
4. Aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen konnte die Änderung der Bildungswärme von Wollastonit mit der Temperatur berechnet werden.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt, der wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Braunschweig, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 25. März 1929.)

ZUR KENNTNIS DES TERNÄREN SYSTEMS $CaO/CO_2/SiO_2$ [1]).

(EIN BEITRAG ZU DER FRAGE NACH DEM WESEN DES ERHÄRTENS DER LUFTMÖRTEL.)

Von *Gustav F. Hüttig* und *Emil Rosenkranz*.

1. Problemstellung.

Die Luftmörtel enthalten als integrierende Bestandteile die drei Komponenten Calciumoxyd, Kohlendioxyd und Siliciumdioxyd. Die sonst noch in den Mörteln fast immer, wenn auch in geringen Mengen vorhandenen Bestandteile wie Magnesiumoxyd, Eisenoxyd, Tonerde (allenfalls als Ton), Wasser, Alkalien, Spuren von Schwefelsäure, Phosphorsäuren u. dgl. werden als akzessorische Bestandteile angesehen. Die Erhärtung des frisch bereiteten Mörtels geht in mehreren aufeinanderfolgenden Prozessen vor sich. Der erste Prozeß, das „Anziehen" oder „Abbinden", besteht lediglich in einer Wasserabgabe, die bereits eine teilweise Erhöhung der Festigkeit mit sich bringt und die im allgemeinen in einigen Stunden praktisch beendet sein wird. Der darauffolgende zweite Prozeß des „Erhärtens" läßt sich durch die Gleichung $CaO.xH_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + xH_2O$ schematisch wiedergeben; seine Dauer kann je nach den Umständen Wochen, Monate, ja selbst Jahre betragen. Wenn man auch glaubt, Einzelfälle zu kennen, wo dieser Prozeß selbst nach Hunderten von Jahren noch nicht beendet war[2]), so besteht doch kein Zweifel, daß die Erhärtung des Mörtels auch noch dann Fortschritte macht, wenn dieser zweite Prozeß längst beendet ist und zu jenen ungewöhnlichen Festigkeiten führt, wie wir sie an den Bauten des Altertums und Mittelalters kennen, ohne selbst befähigt zu sein Mörtel herzustellen, an denen wir die gleichen hohen Festigkeitseigenschaften beobachten könnten. Demnach dauert es Tausende von Jahren, wahrscheinlich aber noch erheblich mehr, bevor die innerhalb des Mörtels beobachteten Veränderungen zu einem endgültigen Gleichgewichtszustand kommen.

Die Fragen, die hier zur Beantwortung gelangen sollen, sind die folgenden: Welchem Gleichgewichtszustand strebt ein aus reinem Kalk und reiner Kieselsäure hergestellter Mörtel unter den normalerweise obwaltenden Umständen zu? Vermag ferner die Anwesenheit dieser Komponenten und der Kohlensäure der Luft den sich mindestens über Jahrtausende erstreckenden Verfestigungsprozeß zu erklären, oder muß eine Mitwirkung der als akzessorische Bestandteile bezeichneten Komponenten hierbei angenommen werden?

Der Zeitpunkt für die Inangriffnahme dieses Problems ist insofern sehr günstig, als im vergangenen Jahre E. Donath[1]) die gesamten Er-

[1]) Bezüglich des binären Systems CaO/CO_2 vgl. G. F. Hüttig und M. Lewinter, Ztschr. angew. Chem. **41**, 1034 (1928).

[2]) Vgl. die Ergebnisse an Mörteln der Basteimauern Wiens und Straßburgs, H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie (Verlag Jänecke, Hannover 1911, 7. Aufl., S. 229).

[1]) E. Donath, „Die Chemie des Ziegelmauerwerkes", Sammlung chemischer und chem.-techn. Vorträge **30**, 153—225 (1928).

Digitized by Google

fahrungen über die Chemie des Mörtels geordnet und kritisch gesichtet, als das Ergebnis einer jahrzehntelangen eingehenden Tätigkeit auf diesem Gebiete der Öffentlichkeit zugänglich gemacht hat. Des ferneren ist eine weitere wichtige Voraussetzung für die thermodynamische Behandlung die Kenntnis der Wärmetönung der Reaktion $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$, die gleichfalls erst im vergangenen Jahr durch W. A. Roth[1]) mit der bekannten hohen Genauigkeit, Eindeutigkeit und Sicherheit, wie sie allen seinen Messungen eigen sind, bekanntgegeben wurde. Eine Verwertung dieser Ergebnisse bei der Beantwortung von chemischen Gleichgewichtsfragen ist nur auf Grund des für diese Gebiete neuen Nernstschen Wärmesatzes möglich. Eine weitere wertvolle Hilfe hat sich in den letzten Jahren durch die Identifizierungsmöglichkeiten auf röntgenspektroskopischem Wege ergeben. Schließlich ist zu hoffen, daß die Berücksichtigung der Erfahrungen über die nur näherungsweise Gültigkeit des Gesetzes von den konstanten und multiplen Proportionen[2]) (vgl. Abschn. 10) auch hier zu einer vollständigeren Erfassung der realen Vorgänge führt.

Für die Behandlung der vorliegenden Fragestellung war die Durchführung einer Anzahl von Experimenten teils unvermeidlich, teils sehr erwünscht. Wir beginnen mit der Mitteilung dieser experimentellen Ergebnisse.

2. Experimentelle Bestimmungen der spezifischen Wärmen des Calciummetasilicats (Wollastonit) bei höheren Temperaturen.

Wir haben unsere Bestimmungen der spezifischen Wärmen nicht an natürlichem Wollastonit vorgenommen, sondern an einem von uns künstlich hergestellten Präparat, das nach der gleichen Arbeitsvorschrift erhalten wurde, wie sie W. A. Roth und P. Chall[1]) bei der Herstellung der Präparate für die Zwecke ihrer thermochemischen Messungen einhielten. Die Versuchsanordnung war im Prinzip die gleiche, wie wir sie schon früher an anderer Stelle beschrieben haben[3]). Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die so erhaltenen Werte bei ihrer späteren Auswertung (vgl. Abschn. 9) mit den spezifischen Wärmen des Calciumcarbonats, bzw. Calciumoxyds verglichen werden müssen, wurde für die Eichung diesmal Calciumoxyd gewählt. Hierbei wurden dem Calciumoxyd diejenigen spezifischen Wärmen zugrunde gelegt, wie sie den von H. Miething[1]) aufgestellten Tabellen teils unmittelbar, teils auf dem Wege einer geringfügigen Extrapolation zu entnehmen sind. Sowohl diese Eichungssubstanz, als auch das zu messende Calciummetasilicat befand sich während dieser Messung in allseitig verschlossenen Goldhülsen.

Auf diesem Wege wurden als Mittelwert von je zwei Bestimmungen folgende Daten für die mittleren spezifischen Wärmen des künstlichen Wollastonits festgestellt:

Tabelle 1.

Temperatur-Intervall	Spez. Wärme	Molwärme
18 bis 400° C	0,2156	24,97
18 bis 540° C	0,2212	25,65

3. Tabellen für den gesamten und freien Energieinhalt des Calciummetasilicats und des gasförmigen Kohlendioxyds in der Abhängigkeit von der Temperatur.

Vereinigt man die im vorigen Abschnitt erhaltenen Werte mit den von G. S. Parks und K. K. Kelley[2]) und W. P. White[3]), so ergibt sich eine ausreichende Grundlage zur Aufstellung der nachfolgenden Energietabelle (= Tabelle 2a) in der von H. Miething (l. c.) in die Literatur eingeführten Form und Berechnungsweise.

Tabelle 2a.

($^1/_5$ $CaSiO_3$).

T	C_p	$U - U_o$	$-\frac{(A - A_o)}{T}$	$-(A - A_o)$
50	0,28	5	0,02	1
100	1,77	51	0,20	20
150	2,62	161	0,51	77
200	3,30	310	0,89	177
250	3,84	489	1,28	319
300	4,28	692	1,67	500
350	4,57	914	2,04	716
400	4,78	1147	2,41	964
450	4,95	1391	2,76	1242
500	5,11	1642	3,10	1548
550	5,26	1902	3,42	1880
600	5,38	2168	3,72	2235
650	5,47	2439	4,02	2613
700	5,53	2714	4,30	3012
750	5,56	2997	4,57	3429
800	5,58	3276	4,83	3864

[1]) W. A. Roth und P. Chall, Ztschr. Elektrochem **34**, 191 (1928).

[2]) G. F. Hüttig, „Das stöchiometrische Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen als Grenzgesetz". Hochschulwissen 1927, Heft 5, 6 und 7. (Verlag Ed. Strache, Warnsdorf i. Böhm, nur noch als ganze Hefte und nicht mehr als Separata vorhanden.)

[3]) G. F. Hüttig und H. Wehling, Kolloidchem. Beihefte, Ambronn-Festschrift (1926), S. 354, Abschn. 3, 4 u. 5. Mit Rücksicht auf die höheren Temperaturen, die hier im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen interessierten, mußte eine neue Versuchsanordnung verwendet werden, die sich in Einzelheiten von der Hüttig-Wehlingschen Anordnung unterschied Diesbezügliche genaue Angaben befinden sich in der Dissertation von E. Rosenkranz, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1929.

[1]) Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie Nr. 9: H. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper (Verlag Chemie, Berlin), S. 27.

[2]) G. S. Parks und K. K. Kelley, Journ. Physical. Chem. **30**, 1175—78. — C.Bl. 1926 II. 2394.

[3]) W. P. White, Amer. Journ. Science, Silliman (4), **47** (1919) 1 bis 43. — C.Bl. 1920 III, 31.

Digitized by Google

Tabelle 2b.
($^1/_3$ CO_2, gasf.)

T	C_p	$U - U_0$	$-\frac{(A-A_0)}{T}$	$-(A-A_0)$
50	2,32	115	9,12	456
100	2,33	236	10,766	1 077
150	2,34	348	11,715	1 757
200	2,61	470	12,39	2 477
250	2,79	605	12,92	3 230
300	2,97	750	13,37	4 011
350	3,16	902	13,76	4 817
400	3,32	1065	14,11	5 645
450	3,45	1232	14,43	6 493
500	3,57	1408	14,72	7 361
550	3,64	1589	14,99	8 246
600	3,68	1772	15,25	9 148
650	3,71	1956	15,49	10 065
700	3,73	2144	15,71	10 997
750	3,75	2231	15,92	11 938
800	3,77	2419	16,11	12 889

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß natürlicher Wollastonit in einem ausreichenden Reinheitsgrade kaum zu beschaffen ist, und daß es noch keineswegs sichergestellt ist, daß der natürliche Wollastonit mit dem künstlich hergestellten in allen Eigenschaften identisch ist, wurden hierbei nur Bestimmungen an künstlich hergestellten Präparaten verwendet.

In der Tabelle 2a bedeutet C_p die Wärmekapazität [cal] von $^1/_5$ Mol $CaSiO_3 = {}^1/_5$ Molwärme bei der Temperatur T [absol.].

$$U - U_0 = E = \int_0^T C_p dT = \text{Wärmemenge [cal]},$$

die notwendig ist, um $^1/_5$ Mol $CaSiO_3$ vom absoluten Temperatur-Nullpunkt auf die Temperatur T zu bringen.

$$A - A_0 = F = -T \int_0^T \frac{E dT}{T^2}$$

$$= -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \cdot dT = \text{„freier Wärmeinhalt“}$$

von $^1/_5$ Mol $CaSiO_3$.

In der gleichen Weise sind in der Tabelle 2b die für $^1/_3$ CO_2 (gasf.) bei konstantem Druck zuständigen Werte eingetragen. Diese letztere Tabelle ist auf Grund von Untersuchungen und Zusammenstellungen von A. Eucken[1]) gerechnet. Sie ist unter der Voraussetzung entstanden, daß in der Nähe des abs. Temperaturnullpunktes $C_v = {}^5/_2 R$ ist.

4. Experimentelle Untersuchung der Einwirkung von Siliciumdioxyd auf Calciumcarbonat bei höheren Temperaturen.

Um die Einwirkung von SiO_2 auf $CaCO_3$ zu studieren, wurden folgende zwei Parallelversuche angesetzt: Von einem durch Fällung entstandenen $CaCO_3$ wurden zwei gleich große Einwagen bereitgestellt, von denen die eine ohne jeden Zusatz blieb, die andere hingegen mit der äquivalenten Menge aktiver Kieselsäure versetzt wurde. Diese letztere wurde nach der Vorschrift von W. A. Roth und P. Chall (l. c. S. 191) durch Hydrolyse von $SiCl_4$ gewonnen und vor dem Versuch im Tensimeter so lange auf der Temperatur von 850° C, unter zeitweiligem Evakuieren des darüber befindlichen Raumes gehalten, bis sich kein meßbarer Druck einstellte. Auch nach dieser Behandlung ist die Kieselsäure noch sehr reaktiv, was insbesonders auch in einer großen Hygroskopizität zum Ausdruck kommt. Sowohl das reine $CaCO_3$ als auch in einem zweiten Versuch das mit SiO_2 innig gemischte $CaCO_3$ wurden in einer halbgeschlossenen Goldhülse in einen gasdicht abgeschlossenen Raum gebracht, der sich in einem Ofen mit gut regulierbarer Temperatur befand und der nach außen mit einem Manometer verbunden war. Es wurden nun einzelne Temperaturpunkte so lange konstant gehalten, bis sich der über der Substanz einstellende Druck = p nicht mehr veränderte. Dies war bei einem reinen $CaCO_3$ in 10 bis 40 Stunden bewerkstelligt. Hingegen zeigte das Präparat $CaCO_3 + SiO_2$ auch nach 65 Stunden keine Konstanz des Druckes. Die Einstellung des Druckes in der Abhängigkeit von der Zeit ist für die Temperatur 620° C (= 893° abs., vgl. Tabelle 3) festgestellt worden, wobei sich ergab, daß der Verlauf der Zeitdruckkurve in absehbarer Zeit nicht die Einstellung auf konstante Werte erwarten läßt.

In der Tabelle 3 sind für die verschiedenen Temperaturen die zuletzt abgelesenen Werte eingetragen. Hierbei haben die für $CaCO_3$ eingetragenen Werte den Charakter von Druckwerten, die im gewissen Sinne (vgl. Hüttig und Lewinter l. c.) Gleichgewichtswerte sind, wohingegen die für das System $CaCO_3 + SiO_2$ eingetragenen Werte in bezug auf die Gleichgewichtswerte lediglich Minimalwerte darstellen, während die dazugehörigen Gleichgewichtsdrucke vermutlich noch ganz erheblich höher liegen werden.

Tabelle 3.

T [absol.]:	873	893	933	958	985	1058
p[mm] für $CaCO_3$	2	4	7,5		28	96
p[mm] „ $CaCO_3 + SiO_2$		40,5		163,3		

Aus diesen Daten ersieht man, daß unter den hier obwaltenden Verhältnissen eine gut nachweisbare Einwirkung der Kieselsäure auf das Calciumcarbonat unter Austreibung von CO_2, also etwa nach der allgemeinen Gleichung

$$CaCO_3 + xSiO_2 = CaO.xSiO_2 + CO_2$$

stattfindet. Der Gleichgewichtsdruck des CO_2 ist bei dieser Reaktion erheblich größer als der Gleich-

[1]) A. Eucken, Ztschr. Physik **37**, 720 (1926).

Digitized by Google

gewichtsdruck für den thermischen Zerfall von reinem $CaCO_3$ bei der gleichen Temperatur.

Die seinerzeit von Hüttig und Lewinter (l. c.) mitgeteilten Versuche bezüglich des Systems CaO/CO_2 sind in Quarzgefäßen aus geschmolzenem Bergkristall vorgenommen worden. Wenn auch bei diesen Versuchen festgestellt wurde, daß selbst nach jahrelanger Benützung dieser Gefäße irgendeine Veränderung des Gewichtes und auch der übrigen Eigenschaften des Quarzgefäßes nicht stattfindet, demnach also unter diesen Verhältnissen eine Reaktion zwischen dem $CaCO_3$ und seiner Unterlage in nachweisbarer Weise nicht erfolgt, so schien es dennoch geboten, die gleichen Versuche einmal im Quarzgefäß zu wiederholen und zum Vergleich denselben Versuch so auszuführen, daß unter sonst völlig unveränderten Verhältnissen, namentlich auch in bezug auf die Größe der Einwage, die Substanz sich hierbei in einer Goldhülse befand. Zu diesem Zwecke wurde ein isothermer Abbau der Kohlensäure bei $t = 800^0$ C durchgeführt; die vergleichsweisen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. (N = Anzahl Mole CO_2 auf 1 Mol CaO im Bodenkörper, p = Gleichgewichtsdruck.)

Tabelle 4.

N	p [mm] (Quarzgefäß)	p [mm] (Goldgefäß)
0,74	122	120
0,62	107	104
0,53	96	95

Da ein nennenswerter Unterschied der Ergebnisse nicht zu verzeichnen ist, muß auch auf diesem Wege geschlossen werden, daß eine Einwirkung der Quarzunterlage auf das $CaCO_3$ bzw. dessen Abbauprodukte nicht stattfindet.

5. Experimentelle Untersuchung der Einwirkung von Siliciumdioxyd auf Calciumcarbonat bei niederen Temperaturen.

Zu diesem Zwecke wurde ein frisch gefälltes möglichst disperses $CaCO_3$ in einer feinen Verteilung in ein durch Fällung mit Salzsäure hergestelltes und möglichst weitgehend ausgewaschenes Kieselsäure-Gel gebracht. Dieses Gefäß war mit einem Manometer verbunden. Wenn sich die Mischung $CaCO_3/SiO_2$ auf Zimmertemperatur befand, so zeigte das Manometer selbst nach sechs Monaten noch keinen Anstieg, der auf eine Abgabe von CO_2 hätte schließen lassen, so wie wir dies im vorigen Abschnitt wahrgenommen haben. Das gleiche negative Ergebnis wurde erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch auf 50^0 C, bzw. 100^0 C, bzw. 200^0 C auf die Daner von fünf Tagen brachte.

Andere Versuchsreihen unterschieden sich von der vorangehenden dadurch, daß an Stelle des Manometers ein Gefäß mit Barytwasser angeschmolzen war. Dieses Barytwasser erfüllte den Zweck, den Partialdruck des CO_2 in der Gasphase dauernd möglichst niedrig zu halten und gleichzeitig eine Abgabe von CO_2 seitens des Reaktionsgemisches durch eine Trübung anzuzeigen. Auch bei dieser Versuchsanordnung konnte keine CO_2-Abgabe bei einer Beobachtungsdauer bis zu sechs Monaten nachgewiesen werden, wenn sich das Präparat während dieser Zeit bei Zimmertemperatur befand.

6. Analytisch-chemische Untersuchung historischer Mörtel.

Da eine direkte Verfolgung der zeitlichen Veränderungen sowohl der analytisch-chemischen Zusammensetzung der Mörtel als auch ihrer übrigen Eigenschaften nicht über die hier erforderlichen großen Zeiträume erfolgen kann, muß man sich hier so behelfen, daß man Mörtel verschiedenen Alters zum Vergleich heranzieht. Hierbei wird die Unsicherheit bezüglich der Verschiedenheiten in den Herstellungsbedingungen meist eindeutige Rückschlüsse bezüglich des Wesens des Alterungsprozesses nicht zulassen. Nur statistische Gegenüberstellungen an Hand eines sehr umfangreichen Materials scheinen geeignete Anhaltspunkte zu bieten. Eine recht umfangreiche Zusammenstellung von Analysen geschichtlich datierten Mörtels gibt E. Donath in seinem zusammenfassenden Werk. Auch wir haben eine Reihe historischer Mörtel analysiert und, soweit es nötig schien, gleichzeitig die röntgenographische Untersuchung derselben vorgenommen. Für die Beschaffung dieser Mörtel bot sich in Prag, mit seinen vielen wohldatierten Baulichkeiten, deren Entstehen sich über das ganze verflossene Jahrtausend verteilt, reichliche und gute Gelegenheit[1]).

Die nachfolgende Tabelle 5 enthält die Zusammenstellung unserer Analysenergebnisse.

Tabelle 5.

Bezeichnung des Mörtels:	I	II	III	IV	V
Alter [Jahre] des Mörtels:	970	870	730	580	430
CaO	19,4	10,0	22,2	13,6	16,1
MgO	1,1	0,3	0,8	0,5	1,7
CO_2	15,1	7,5	19,1	11,3	13,1
SiO_2 + Gangart	60,0	78,1	51,1	70,2	65,2
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,2	1,2	2,5	1,2	1,9

Der nicht angegebene Rest besteht im wesentlichen aus Wasser, Alkalien usw.

Die Mörtel I bis IV sind verschieden alten Teilen des St. Veits-Domes in Prag entnommen. Der Mörtel V entstammt einem Prager Renaissancebau etwa aus dem Jahre 1500.

[1]) Für die Möglichkeit einer solchen Beschaffung sind wir insbesondere Herrn Dombaumeister Hilbert, für die Korrektheit der Probenahme Herrn Architekten Doz. Dr. Kühn, für die Richtigkeit der Datierung (vgl. auch Abschn. 10) Frau Dr. phil. Gertrud Hüttig zu Danke verpflichtet.

Digitized by Google

7. Röntgenspektroskopische Untersuchungen historischer Mörtel.

Diese Untersuchungsmethode ist unter anderem geeignet, festzustellen, ob in nennenswerter Weise bei dem Altern neue Reaktionsprodukte zwischen SiO_2 und $CaCO_3$, also insbesondere der Wollastonit (vgl. Abschnitt 8) entsteht. Unter Mithilfe von Z. Herrmann wurden zu diesem Zwecke nach der Methode von Debye-Scherrer zunächst Röntgenbilder des Calcits, Quarzes und Wollastonits angefertigt. Diese Aufnahmen wurden dann verglichen mit den unter den gleichen Umständen hergestellten Röntgenaufnahmen der Mörtel I und IV. Hierbei wurde festgestellt, daß diese Mörtel stets nur die Interferenzen des Calcits und Quarzes, hingegen niemals diejenigen des Wollastonits zeigen.

8. Diskussion der relativen Beständigkeit der sich aus den Komponenten CaO, CO_2 und SiO_2 aufbauenden stöchiometrischen Verbindungen.

Zwischen CaO und CO_2 ist lediglich die Verbindung $CaO.CO_2 = CaCO_3$ als existenzfähig sichergestellt[1]). Die thermische Analyse des Systems CaO/SiO_2 führt zum Nachweis folgender stöchiometrischer Verbindungen[2]): $CaO.SiO_2$ = Calciummetasilicat = Wollastonit, $(1\frac{1}{2}\,CaO).SiO_2$, $(2\,CaO).SiO_2$ und $3\,CaO.SiO_2$. Verbindungen zwischen Carbonaten und Silikaten sind kaum bekannt und sollen daher bei den Erörterungen nicht weiter herangezogen werden, ebenso folgen wir einer allgemeinen Gepflogenheit, wenn wir einstweilen die Möglichkeit von Vereinigungen variabler Zusammensetzung nicht in Betracht ziehen, trotzdem wir glauben, zumindest für das System CaO/CO_2 eine entgegengesetzte Sachlage nachgewiesen zu haben.

Wenn die Frage behandelt werden soll, inwieweit eine Einwirkung von SiO_2 auf $CaCO_3$ stattfindet, so muß in erster Reihe diejenige Reaktion thermodynamisch behandelt werden, bei der die Silicatbildung unter den obwaltenden Verhältnissen mit der größten Affinität vor sich geht. Eine einfache qualitative Überlegung zeigt, daß dies bei derjenigen Reaktion der Fall ist, die zu dem prozentual kieselsäurereichsten Calciumsilicat, nämlich dem $CaO.SiO_2$ (= Calciummetasilicat = Wollastonit) führt. Selbst wenn wir den zu einer solchen Bildung ungünstigsten Fall annehmen, daß eine gegebene Menge SiO_2 einen unbegrenzten Überschuß von $CaCO_3$ antrifft, gestaltet sich die Überlegung wie folgt:

I. Reaktion der Bildung von $CaO.SiO_2$ aus $CaO.CO_2$:

$$CaO.CO_2 + SiO_2 \rightarrow CaO.SiO_2 + CO_2 + Q_1,$$

oder dasselbe in zwei Teilreaktionen zerlegt gibt:

a) $CaO.CO_2 \rightarrow CaO + CO_2 + q_1$,

b) $CaO + SiO_2 \rightarrow CaO.SiO_2 + q_2$.

Demgegenüber würde, auf die gleiche Menge SiO_2 bezogen, die Bildung einer kieselsäureärmeren Verbindung, z. B. des $(2\,CaO).SiO_2$ (= Calciumorthosilicat) sich in folgender Weise vollziehen müssen:

II. Reaktion der Bildung von $(2\,CaO)SiO_2$ aus $CaO.CO_2$:

$$2\,(CaO.CO_2) + SiO_2 \rightarrow (2\,CaO).SiO_2 + 2\,CO_2 + Q_2,$$

oder dasselbe wieder in drei Teilreaktionen zerlegt:

a) $2\,(CaO.CO_2) \rightarrow 2\,CaO + 2\,CO_2 + 2\,q_1$,

b) $CaO + SiO_2 \rightarrow CaO.SiO_2 + q_2$,

c) $CaO + CaO.SiO_2 \rightarrow (2\,CaO).SiO_2 + q_3$.

In diesen Gleichungen bedeuten die Werte Q_n bzw. q_n die Wärmetönungen der betreffenden Reaktionen. Es ist $q_1 = -42470$ [cal][1]), $q_2 = +19660$ [cal][1]) und $q_3 = q_4 - q_2 = +28400 - 19660 = +8740$ [cal], wobei $q_4 = 28400$ [cal] die Bildungswärme des $(2\,CaO).SiO_2$ aus $2\,CaO + SiO_2$ bedeutet[2]). Demnach ist

$$Q_1 = q_1 + q_2 = -22810\,[cal]$$

und

$$Q_2 = 2\,q_1 + q_2 + q_3 = -56540\,[cal].$$

Demnach ist also $\frac{1}{2}\,Q_2 < Q_1$, was für Reaktionen der vorliegenden Art gleichbedeutend ist mit der Tatsache, daß die Reaktion I sich mit einer größeren Affinität vollzieht als die Reaktion II.

Demnach wird eine Einwirkung des SiO_2 auf das $CaCO_3$ am ehesten unter Bildung von $CaO.SiO_2$ vor sich gehen. Die genaue Kenntnis dieser Reaktion ist es daher, die hier interessiert (vgl. Abschn. 9). Auch die zu dem $(1\frac{1}{2}\,CaO).SiO_2$ und dem $(3\,CaO).SiO_2$ führenden Reaktionen müssen mit einer geringeren Affinität vor sich gehen als die Reaktion I, da die eben genannten Verbindungen als stabil existierende Gebilde nicht aus der Reihe der vorhin festgelegten Affinitätsrangordnung herausfallen können.

9. Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion $CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$.

Nach Roth und Chall ist bei konstantem Druck und bei 50° C (= 323° abs.) die Bildungswärme des $CaSiO_3 = +19660$ [cal] und unter den gleichen Bedingungen die Bildungswärme des $CaCO_3$ (Calcit) $= +42470$ [cal], demnach also die Wärmetönung der oben angeschriebenen, von links nach rechts gelesenen Reaktion $= \lambda_{323} = -22810$ [cal]. Demnach ist die Wärmetönung der gleichen Reaktion bei dem absoluten Temperatur-Nullpunkt $= \lambda_0 = -22810\,[cal] - E'_{323(CaCO_3)} - E'_{323(SiO_2)} + E'_{323(CaSiO_3)} + E'_{323(CO_2,\,Gas)}$. Die Bedeutung der E'-Werte ist gleich derjenigen der E-Werte (vgl. Abschn. 3), jedoch bezieht sich E' stets auf ein ganzes Grammolekül des betreffenden Stoffes. Den Tabellen von H. Miething (l. c.) entnimmt man die Werte für $+E'_{323(CaCO_3)} = +3920$ [cal] (S. 34, Tab. 40) und für $+E'_{323(SiO_2\ krist.)} = +1908$ [cal] (S. 26, Tab. 25), und aus den Tabellen 2a und 2b (Abschn. 3 dieser Abhandlung) entnimmt man die Werte für $+E'_{323(CaSiO_3)} = +3970$ [cal] und $E'_{323(CO_2,\,Gas)} = +2552$ [cal]. Demnach ist $\lambda_0 = -22116$ [cal].

Setzt man den so berechneten Wert von λ_0 in die exakte Nernstsche Gleichung ein, so erhält man folgende Beziehung für die Abhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke der Kohlensäure (= p), von der Temperatur (= T):

---

[1]) Vgl. hierzu die Untersuchungen und die Kritik der früheren Ergebnisse bei Hüttig und Lewinter (l. c.).

[2]) Jänecke, Ztschr. anorg. allg. Chem. **73**, 200 (1911); **89**, 355 (1914); **93**, 217 (1915) und Rankin, ebenda **9**, 213 (1915).

[1]) Roth und Chall, Ztschr. Elektrochem. **34**, 197 (1928).

[2]) Tschernobajew und Wologdine, C. r. **154**, 206 (1912).

Digitized by Google

$$\lg p_{(CO_2)}\,[at] = -\frac{22116}{4{,}571\,T} - \frac{1}{4{,}571\,T}\left(F'_{(CaSiO_3)} + F'_{(CO_2,\,Gas)} - F'_{(CaCO_3)} - F'_{(SiO_2)}\right) + 0{,}80.$$

Die Bedeutung der Werte F' ist gleich derjenigen der F-Werte (vgl. Abschn. 3), jedoch bezieht sich F' stets auf ein ganzes Grammolekül. Für die verschiedenen Temperaturen sind die Werte für $F'_{(CaCO_3)}$ und $F'_{(SiO_2)}$ den oben zitierten Tabellen von H. Miething zu entnehmen, die entsprechenden Werte für $F'_{(CaSiO_3)}$ und $F'_{(CO_2,\,Gas)}$ sind durch die Tabellen 2a und 2b (Abschn. 3) gegeben[1]).

In der Tabelle 6 sind für verschiedene Temperaturen = T (abs.) die nach der obigen Gleichung errechneten Gleichgewichtsdrucke = p[mm] angegeben. In der daneben stehenden Kolonne = p(genähert) sind die nach der Nernstschen Näherungsformel[2]) errechneten Druckwerte aufgenommen.

Tabelle 6.

T	p	p (genähert)
100	$7{,}9\cdot10^{-39}$	$4{,}7\cdot10^{-41}$
200	$3{,}8\cdot10^{-14}$	$1{,}4\cdot10^{-15}$
300	$7{,}2\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-7}$
350	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}88\cdot10^{-4}$
400	$9{,}7\cdot10^{-2}$	$1{,}44\cdot10^{-2}$
415	0,25	
440	1,28	
500	29,2	6,6
600	1259	421,5
700	25822	8531

10. Diskussion der bisherigen Ergebnisse in bezug auf das Altern der Mörtel.

Die im vorangehenden Kapitel 9 berechneten Gleichgewichte lassen folgende Schlußfolgerungen zu: Unter gewöhnlichen Verhältnissen (Zimmertemperatur, Partialdruck des CO_2 = etwa 0,23 mm) kann $CaCO_3$ und SiO_2 nicht miteinander unter Bildung von stöchiometrisch konstituierten Silicaten, insbesondere auch nicht unter Bildung von Wollastonit reagieren. Damit eine solche Bildung eintritt, wäre zumindest eine Temperatursteigerung auf ca. 140° C notwendig, oder aber bei Einhaltung der Zimmertemperatur eine Herabsetzung des Partialdrucks der CO_2 auf etwa $7\cdot10^{-6}$ [mm] erforderlich. Umgekehrt ist es aber eine thermodynamische Forderung, daß etwa ursprünglich vorhandenes Calciumsilicat bei den an der Erdoberfläche herrschenden Verhältnissen unter dem Einfluß des Partialdruckes der in der Atmosphäre vorhandenen Kohlensäure in $CaCO_3$ übergehen muß. Daß diese Umwandlung aber allenfalls auch sehr lange Zeiten beanspruchen kann, lehrt das Vorkommen der Calciumsilicate in der Natur und die große Beständigkeit der entsprechenden Erzeugnisse der Silicat-Industrie.

Da also die Bildung stöchiometrisch konstituierter Silicate keinesfalls zur Erklärung des Alterungsprozesses der Mörtel herangezogen werden darf, haben wir auf Grundlage des in der Figur 2 dargestellten Sachverhaltes versucht, die Anhaltspunkte zu einer geeigneten Erklärung zu suchen.

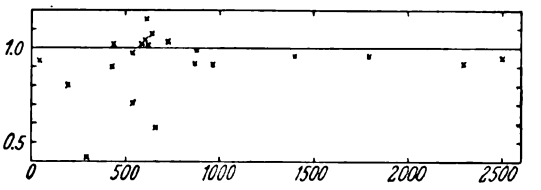


Fig. 1.

In der Figur 1 ist auf der Abszissenachse das Alter [Jahre] der verschiedenen zum Vergleich herangezogenen Mörtel und auf der Ordinatenachse ist das Verhältnis der Anzahl Moleküle $[CO_2]:[CaO + MgO] = a$, wie es sich auf Grund der Analyse ergibt, aufgetragen; diese letztere Verhältniszahl muß also für den idealen Fall, daß sämtliches CaO nur als $CaCO_3$ bzw. sämtliches MgO nur als $MgCO_3$ vorhanden ist, den Wert = 1 ergeben. Bei der Konstruktion dieser Figur sind sämtliche Analysen ausreichend datierter Mörtel, die uns zur Kenntnis kamen, verwendet[1]), wobei — abgesehen von den von uns durchgeführten Analysen (vgl. Abschn. 6) — die in dem Werke von E. Donath gesammelten Ergebnisse die wesentlichste Grundlage bildeten.

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, die sich bemüht, eine Gesetzmäßigkeit auf statistischer Grundlage zu erfassen, das Folgende: Irgendeine bestimmte Richtung, in der sich der a-Wert mit dem Alter bewegt, ist nicht zu erkennen. Bei einer überwiegenden Mehrzahl der in der Figur 1 aufgenommenen historischen Mörtel liegt der a-Wert merklich tiefer als 1. Es sind dies fast ausschließlich diejenigen Mörtel, die durch einen größeren Magnesiumgehalt ausgezeichnet sind. Der Mittelwert sämtlicher hier in Betracht gezogener Mörtel ist für a = 0,88.

Insoweit für den historischen Alterungsprozeß überhaupt chemische Vorgänge verantwortlich zu machen sind (und man z. B. nicht etwa ein Wachsen der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren zur Erklärung heranzieht), ist die Berücksichtigung des Umstandes wichtig, daß in den historischen Mörteln im allgemeinen weniger CO_2 enthalten ist, als der Summe von CaO + MgO äquivalent wäre. Da auf der bisher dargelegten Grundlage eine Einwirkung von SiO_2 auf $CaCO_3$ nicht in Betracht

[1]) Vgl. hierzu A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie (Akad. Verlagsges., Leipzig 1924), 2. Aufl., S. 295.

[2]) Vgl. F. Pollitzer, Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge 17 (1912), S. 56.

[1]) Eine Tabelle, welche die eingehenderen Daten für jeden einzelnen Punkt bringt, ist bei E. Rosenkranz, Dissertation, Prag, Deutsche Technische Hochschule 1929, aufgenommen.

Digitized by Google

kommt, wird man die Ursache dieses Prozesses in den akzessorischen Bestandteilen suchen, etwa in der Bildung von Calcium-Aluminaten oder Aluminiumsilicaten, aber insbesondere von Magnesiumsilicaten. Die Berechtigung für derartige Annahmen kann allerdings nur auf einer thermodynamischen Grundlage erwiesen werden, wie sie etwa in Abschn. 9 (für ein anderes System) durchgeführt ist. Hierfür dürften aber derzeit noch die erforderlichen thermochemischen Daten fehlen[1]).

Es sei aber noch auf einen Vorgang hingewiesen, von dem auf Grund der Analogie zu vielen anderen direkt experimentell beobachteten Erscheinungen angenommen werden muß, daß er sicher bis zu einem gewissen Grade vor sich geht und mit einer Homogenisierung und damit wohl auch mit einer Verfestigung der Reaktionsprodukte verbunden ist. Wir schreiben nämlich folgendem Leitsatze allgemeine Gültigkeit zu: Wenn sich zwei (oder mehrere) Komponenten zu einer stöchiometrischen Verbindung vereinigen, so ist die Affinität bei der Vereinigung der ersten Anteile größer als bei der Vereinigung der letzten Anteile[2]). Dementsprechend stellen die aus den thermochemischen Daten berechneten Affinitäten nur einen Mittelwert aller bei der Reaktion auftretenden Affinitäten dar. Dieser Sachverhalt wirkt sich notwendigerweise auch dort aus, wo zwei Komponenten miteinander in Konkurrenz um die Vereinigung mit irgendeiner dritten Komponente treten. Ein experimentell gut untersuchtes Beispiel hierfür bietet die Konkurrenz zwischen dem Sauerstoff und Schwefel um das Eisen, wie sie sich etwa bei dem Prozeß der Pyritabröstung auswirkt[3]). Trotzdem der Sauerstoff durchschnittlich im Vergleich zu dem Schwefel die weitaus größere Affinität zu dem Eisen hat, werden doch die ersten Anteile des Schwefels mit den letzten Anteilen des Sauerstoffs in erfolgreichen Wettbewerb treten und das Gleichgewicht wird sich so einstellen, daß in dem Eisenoxydgitter ein geringer, aber experimentell eindeutig faßbarer Anteil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Im Hinblick auf die wohlbekannten, zwischen dem CaO und CO_2 bestehenden Affinitätsverhältnisse, welche die hier in den Vordergrund gestellten Erscheinungen in besonders hohem Maße zeigen, muß mit Sicherheit angenommen werden, daß bei einem in Berührung mit SiO_2 stehenden reinem Calcit allmählich innerhalb des Calcitgitters ein geringfügiger, aber deutlicher Ersatz des CO_2 durch SiO_2 eintritt. Vorgänge dieser Art sind es ja auch, die uns allgemein daran hindern, Mineralien, die in der Natur in Berührung mit anderen Stoffen stehen, im chemisch reinen Zustande anzutreffen; im Zusammenhange damit dürfte aber den natürlichen Mineralien im allgemeinen auch eine größere Festigkeit als den künstlich hergestellten, chemisch reinen Mineralien zukommen. Für den hier beschriebenen Typus einer Einwirkung einer dritten Komponente auf die Vereinigung zweier anderer Komponenten scheint uns der Ausdruck feste Lösung nicht geeignet zu sein, da es sich (praktisch) um eine äquivalente Verdrängung handelt, eine Art der Unterscheidung, wie sie ja auch schon in der chemischen Analyse zum Ausdruck kommt. Besser, wenn auch vielleicht nicht restlos befriedigend ist die Einordnung dieser Erscheinungen unter dem Begriff der Mischkristalle.

11. Anhang. Versuche über die Einwirkung von CO_2 auf Magnesiumsilicate.

Irgendwelche thermochemischen und thermodynamischen Messungen an Magnesiumsilicaten sind bis jetzt nicht bekannt gegeben worden. Rückschlüsse auf bestimmte Grenzwerte erlauben die nachfolgenden Experimental-Ergebnisse, deren Ausführung wir Herrn E. Birk (Aussig) verdanken:

In einem Autoklaven wurde Talk unter einem Kohlensäuredruck von 80 at 6 Stunden lang auf 200° erhitzt. Ein anderer Versuch wurde so ausgeführt, daß in einem Autoklaven Talk bei einem anfänglichen Kohlensäuredruck von 180 at während 6 Stunden so erhitzt wurde, daß die Temperatur allmählich von 200 auf 400° gesteigert wurde. In beiden Fällen war eine Einwirkung des CO_2 auf den Talk nicht wahrnehmbar. Bei dem zweiten Versuch trat wohl Graufärbung des ursprünglich weißen Minerals ein, jedoch war auch dieses Präparat nach dem Versuch völlig CO_2-frei und die Röntgenaufnahmen vor und nach dem Versuche zeigten vollständige Identität[1]).

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

[1]) Für die Reaktion $MeSiO_3 + CO_2 \rightarrow MeCO_3 + SiO_2 + Q$ sind die derzeit wahrscheinlichsten Werte des Q[cal] für Me = Ba = 36, für Sr = 30, für Ca = 22, so daß man diesen Wert für Mg mit einiger Wahrscheinlichkeit auf 12 bis 14 schätzen kann. Ein solcher Wert des Mg würde aber bei Zimmertemperatur für obige Reaktion Gleichgewichtsdrucke bedingen, die in der Größenordnung des Partialdruckes des CO_2 in der atmosphärischen Luft liegen. Demnach wäre an der Erdoberfläche Magnesiumcarbonat und Magnesiumsilicat gleichzeitig in stabilem Zustande existenzfähig. Man kann sich dies auch so vorstellen, daß diese Reaktion es ist, die den derzeit auf der Erdoberfläche gemessenen, praktisch stets konstanten CO_2-Druck bedingt und bei Schwankungen für einen Ausgleich auf diesen konstanten Wert sorgt. Bei einer solchen Sachlage wäre auch die Annahme einer Magnesiumsilicatbildung innerhalb der alternden Mörtel durchaus gerechtfertigt.

[2]) G. F. Hüttig, Das „stöchiometr. Gesetz usw." l. c.

[3]) G. F. Hüttig und P. Lürmann, Ztschr. angew. Chem. 39, 759 (1926).

[1]) Bei einer Gültigkeit der in einer Fußnote des vorigen Abschnittes vermuteten Sachlage würde der CO_2-Druck bei dem zweiten Versuche noch sehr weit von dem zu einer Reaktion notwendigen CO_2-Druck gewesen sein, während vom ersten Versuche anzunehmen wäre, daß die zu einer $MgCO_3$-Bildung erforderlichen Verhältnisse bereits nahezu zutrafen.

(Eingegangen 26. Februar 1929.)

Digitized by Google

DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT, DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG UND DIE HÄRTE DER MAGNESIUM-ZINK-LEGIERUNGEN.

Von *G. Grube* und *A. Burkhardt.*

(Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart.)

1. Einleitung.

Die Frage, welche Kristallarten bei der Erstarrung einer geschmolzenen Legierung aus zwei Komponenten auftreten, läßt sich durch die Untersuchung des Zustandsdiagrammes mit Hilfe der thermischen Analyse[1]) entscheiden, wobei die mikroskopische Untersuchung der Schliffe der erstarrten Reguli eine wertvolle Kontrolle der Ergebnisse der thermischen Untersuchung ergibt. Die Aufstellung der Zustandsdiagramme nach den genannten Methoden hat gezeigt, daß bei manchen Legierungspaaren die Reaktionen zwischen den auftretenden Kristallarten mit der Erstarrung noch nicht abgeschlossen sind, sondern daß in den kristallisierten Konglomeraten zwischen den einzelnen Kristallarten im festen Zustand noch mannigfache, häufig langsam verlaufende Vorgänge eintreten können, deren Kenntnis zur Aufstellung des vollständigen Zustandsdiagrammes notwendig ist. Diese Reaktionen werden bei der thermischen Analyse nur dann gefunden, wenn ihre Wärmetönung nicht zu klein ist und wenn sie so schnell sich vollziehen, daß der thermische Effekt auf der Abkühlungs- oder Erhitzungskurve der Legierungen zum Ausdruck kommt. Man muß daher zur Feststellung solcher Umwandlungen andere physikalische Eigenschaften der Legierungen untersuchen, die mit der Temperatur an und für sich stetig verlaufen und nur beim Auftreten der Umwandlungen beim Erhitzen oder Abkühlen der Legierung Unstetigkeiten zeigen.

In der vorliegenden Untersuchung wurden systematische Messungen des elektrischen Widerstandes und der thermischen Ausdehnung von Magnesium-Zink-Legierungen von Zimmertemperatur bis zu der Temperatur der beginnenden Verflüssigung der Legierungen ausgeführt. Auch wurde die Härte der festen Legierungen bestimmt. Die Ergebnisse der nach den verschiedenen Methoden durchgeführten Messungen wurden zur Vervollständigung des Zustandsdiagrammes ausgewertet.

Die erste systematische Bearbeitung des Zustandsdiagrammes der Magnesium-Zink-Legierungen hat der eine von uns unter der Leitung von G. Tammann[2]) ausgeführt. Sie ergab die Existenz der bei 595° unzersetzt schmelzenden Verbindung $MgZn_2$, sowie das Auftreten von zwei eutektischen Punkten, deren einer dem Eutektikum zwischen $MgZn_2$ und Mg entsprechende bei 48,3% Mg und 344° lag, während der eutektische Punkt zwischen $MgZn_2$ und Zn bei 3,2% Mg und 368° gefunden wurde. Das Zustandsdiagramm wurde einerseits von Bruni, Sandonnini und Quercigh[1]), andererseits von Eger[2]) nachgeprüft und bis auf einige geringe Temperaturunterschiede bestätigt. Eine abweichende Ansicht vertrat Gorbow[3]), der das Eutektikum zwischen Zink und der Verbindung $MgZn_2$ für eine Verbindung der Formel $MgZn_{12}$ hielt. Diese Ansicht hat der experimentellen Nachprüfung nicht standgehalten. In neuerer Zeit wurde mit Rücksicht auf die Vergütbarkeit des Magnesiums durch Zinkzusatz die Löslichkeit des Zinkes in festem Magnesium von W. Schmidt und M. Hansen[4]) sorgfältig untersucht und gefunden, daß bei der eutektischen Temperatur von 344° etwa 6%, bei Zimmertemperatur etwa 1,8% Zn von Magnesium in fester Lösung aufgenommen werden. Vor kurzem ist eine neue umfassende Untersuchung des Zustandsdiagramms nach der thermischen und mikrographischen Methode von R. Chadwick[5]) veröffentlicht worden, die eine wichtige Erweiterung unserer Kenntnisse der Magnesium-Zink-Legierungen bringt. Das Diagramm ist in Figur 1 wiedergegeben.

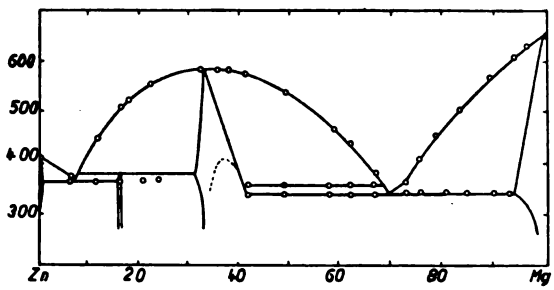


Fig. 1.

Außer der Verbindung $MgZn_2$ tritt in dem Diagramm eine Verbindung $MgZn_5$ auf, die in den Legierungen zwischen 9 und 30 Atomprozenten Mg durch eine peritektische Reaktion der primär ausgeschiedenen $MgZn_2$-Kristalle mit einer zinkreicheren Schmelze bei 381° gebildet wird. Bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit tritt diese Reaktion nicht ein, und Chadwick fand bei der Aufnahme von Abkühlungskurven in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtern nur den Wärmeeffekt der eutektischen Kristallisation bei 367°. Bei der Aufnahme der Erhitzungs-

[1]) G. Tammann, Ztschr. anorgan. Chem. **37**, 303 (1903); **45**, 24 (1905); **47**, 289 (1905).

[2]) G. Grube, Ztschr. anorgan. Chem. **49**, 77 (1906).

[1]) G. Bruni, C. Sandonnini und E. Quercigh, Ztschr. anorgan. Chem. **68**, 78 (1910).

[2]) Eger, Ztschr. Metallogr. **4**, 46 (1913).

[3]) Gorbow, Compt. Rend. **152**, I, 1174 (1911).

[4]) W. Schmidt, Ztschr. Metallkunde **19**, 452 (1927).

[5]) R. Chadwick, Journ. Inst. of Metals **39**, 285 (1928).

Digitized by Google

kurven der längere Zeit dicht unter 367° getemperten Legierungen der genannten Konzentrationen wurde jedoch bei den Legierungen, deren Magnesiumgehalt den der Verbindung $MgZn_5$ überschritt, bei der eutektischen Temperatur keine Wärmetönung mehr beobachtet. Dafür trat bei 381° die dem Zerfall der Verbindung $MgZn_5$ in Schmelze und Kristalle $MgZn_2$ entsprechende Verzögerung der Erhitzungsgeschwindigkeit ein. Aus dem Diagramm ist ferner zu entnehmen, daß die Verbindung $MgZn_2$ sowohl mit Zink wie mit Magnesium in begrenztem Umfange Mischkristalle bildet, daß ferner Zink geringe Mengen von Magnesium — bei 375° 0,4 Atomprozente Mg — und Magnesium größere Mengen von Zink — bei der eutektischen Temperatur 13 Gewichtsprozente Zn — aufzunehmen vermag. Dieser Befund widerspricht der Feststellung von Schmidt und Hansen, daß bei der eutektischen Temperatur nur 6% Zink von Magnesium in fester Lösung aufgenommen werden, liegt aber der Angabe von B. Stoughton und M. Miyake[1]) nahe, die bei 340° eine Sättigungsgrenze von etwa 10% Zink angeben. Bemerkenswert in dem Diagramm ist noch die im homogenen Mischkristallgebiet der Verbindung $MgZn_2$ verlaufende gestrichelte Linie, bei deren Durchschreiten die bei höherer Temperatur vorhandenen γ-Kristalle eine Kornverfeinerung zeigen (γ'-Kristalle), und die zwischen 40—68 Atomprozenten Mg oberhalb der bei 342° beobachteten eutektischen Linie bei 357° verlaufende thermisch festgestellte Horizontale, deren Bedeutung nicht aufgeklärt werden konnte.

2. Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Über die elektrische Leitfähigkeit der Magnesium-Zink-Legierungen liegt eine Untersuchung von Stepanow[2]) vor, der die Leitfähigkeit der Legierungen bei 25° und 100° ermittelte. Die Messungen zeigten, ausgehend von den reinen Metallen, ein Sinken der Leitfähigkeit und einen Sprung derselben bei der Konzentration der Verbindung $MgZn_2$. Stepanow erblickt in diesem Leitfähigkeitssprung die Bestätigung der Existenz der vorher durch thermische Analyse gefundenen Verbindung $MgZn_2$. Die Zahl der von Stepanow untersuchten Legierungen und das von ihm berücksichtigte Temperaturgebiet reicht nicht aus, um aus seinen Messungen weitere Schlüsse über die Konstitution der Legierungen zu ziehen. Es wurden deshalb die Messungen in der Weise wiederholt, daß der elektrische Widerstand der Legierungen in dem Gebiet von Zimmertemperatur bis zu der eutektischen Horizontalen und, wo dies möglich war, auch noch darüber hinaus bei einer großen Anzahl von Legierungen gemessen wurde.

Die Legierungen wurden aus Zink „Kahlbaum" und reinem Magnesium, das für die Versuche von der I.-G.-Farbenindustrie Aktien-Gesellschaft in Bitterfeld freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, hergestellt. Das Magnesium war 99,93%ig und seine Verunreinigungen bestanden aus 0,018% Si, 0,052% Fe und Spuren von Kupfer und Aluminium. Das Zink hat nach einer Analyse von Mylius[1]) einen Reinheitsgrad von 99,99%. Es enthält folgende geringe Verunreinigungen: 0,0047% Cd, 0,0033% Pb, 0,0004% Fe und Spuren von Kupfer.

Die Probestäbchen, die einen Durchmesser von 4 mm und eine Länge von 60 mm haben sollten, wurden nach der Stepanowschen Saugmethode hergestellt: Die genau abgewogenen Metalle wurden in einem unglasierten Tiegel unter einer Schicht des eutektischen Salzpaares KCl-LiCl geschmolzen, und zwar so, daß man zuerst das höher schmelzende Magnesium gut flüssig machte (670°) und dann das Zink unter Umrühren beigab. Der Abbrand war, wie die Analysen zeigten, verschwindend klein. Hierauf wurden die Legierungen in einem schwer schmelzbaren Jenaer Glasrohr von 4,1 bis 4,3 mm lichter Weite, das innen berußt war, aufgesogen. Durch vorsichtiges Ablösen der Glashülle erhielt man Stäbchen, die zwischen 68 und 89% Zink so spröde waren, daß sie zwischen den Fingern zerbrachen. Die gegossenen Stäbe wurden zunächst auf einer rasch rotierenden Rundschleifmaschine (9000 Umdr./Min.) leicht angeschliffen, um etwaige lunkerhaltige auszuschließen, da sich nicht einwandfreie Güsse sofort beim Schleifen zu erkennen gaben. Die roh bearbeiteten Probestäbchen wurden in eben passenden Glasröhren, die auf 0,001 mm Hg evakuiert wurden, eingeschmolzen und 40 Stunden bei $300 \pm 3°$ getempert. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die Abkühlung ganz langsam und gleichmäßig im Verlauf von 360 Stunden erfolgte, um vollständige Homogenisierung zu erreichen. Die getemperten Stäbe wurden nochmals genau überschliffen und waren nun meßfähig.

Spektroskopische Untersuchungen bewiesen, daß beim Einschmelzen die Reaktion

$$Mg + 2\,LiCl \rightleftarrows MgCl_2 + Li,$$

wodurch sich das Li mit dem Mg legieren würde, nicht stattgefunden hatte.

Die Befürchtung, daß sich durch das Aufsaugen der Magnesium-Zink-Legierungen in Glasröhren Mg_2Si bilden würde, das die Leitfähigkeit bedeutend erniedrigen würde, zeigte sich bei orientierenden Schliffuntersuchungen nicht erfüllt. Die Saugmethode war also einwandfrei.

Die Meßapparatur (Fig. 2) besteht aus Ofen und Einspannvorrichtung.

Das Heizrohr H des Ofens, das eine Länge von 30 cm und eine lichte Weite von 6,5 cm auf-

[1]) B. Stoughton und M. Miyake, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **73**, 550 (1926).

[2]) Stepanow, Ztschr. anorgan. Chem. **78**, 22 (1912).

[1]) Mylius, Ztschr. anorgan. Chem. **74**, 410 (1910).

Digitized by Google

wies, war mit Chromnickelheizband bewickelt. Zur gleichmäßigen Wärmeverteilung wurde in das Heizrohr ein genau passender Kupferthermostat T von 6 mm Wandstärke eingehängt. Um Wärmestrahlung nach außen zu verhindern, wurde das Heizrohr mit einer dicken Schicht von Schlackenwolle umhüllt und mit einem Blechmantel umgeben. In den Ofen wurde ein glasiertes Porzellanrohr A von 60 cm Länge und 42 mm lichter Weite eingesetzt. Die Eternitscheiben E sorgten für einen guten Sitz des Rohres. Auf das obere Ende war ein vernickelter Messingkühler K_2 mit einem Glycerin-Bleiglätte-Kitt gasdicht aufgekittet. Ein zweiter Kühler K_1, der die Einspannvorrichtung trug, war mit einem konischen Metallschliff auf den ersten eingepaßt. Die Kühler bestanden aus einem Messingrohr, auf das die Wassermäntel aufgelötet waren. Im Innern des Messingrohrs waren 2 Pertinaxscheiben P_1 und P_2, die durch zwei Springringe D_1 und D_2 gehalten wurden, gasdicht angebracht. Die Scheiben enthalten sechs Bohrungen, von denen die eine das Gaseinleitungsrohr G, zwei andere die Stromzuführungen Z_1 und Z_2, weitere zwei die Stromabnahmeschneiden S und die letzte das Rohr zur Einführung des Thermoelementes trägt. Das Thermoelement und sein Schutzrohr sind in die Zeichnung nicht aufgenommen. Zur Abdichtung wurden die Scheiben mit einer dicken Piceindecke C übergossen. Die beiden Stromzuleitungen Z_1 und Z_2 bestanden aus runden, 8 mm starken Stangen aus Kruppschem V2A-Stahl, von denen die eine, in der Achse des Rohres sitzende Z_2, fest eingegossen war, während die andere lose durch eine gut passende Messinghülse geführt wurde, die ihrerseits fest eingegossen war. Die Abdichtung und gleichzeitig elastische Durchführung und Aufhängung der Stange wurde durch ein über Stange und Hülse gezogenes Stück Gummischlauch erreicht, das in der Zeichnung fortgelassen ist. Die äußeren Enden waren konisch gedreht, damit man die ebenfalls konischen Kabelschuhe durch einfaches Eindrehen befestigen konnte. Die Stromzuleitung war eine absolut einwandfreie und frei von Übergangswiderständen. Die zur Aufnahme des Versuchsstabes V dienenden unteren Enden der Stromzuleitungsstäbe waren als Spannzangen ausgeführt, indem sie mit einer Bohrung von 4 mm versehen und an drei Stellen aufgeschlitzt wurden. Das Spannen wurde genau wie bei den gebräuchlichen Bohrfuttern durch eine konische Hülse mit Gewinde bewirkt. Das Ende der exzentrisch gelagerten Stange Z_1 wurde zweimal rechtwinklig umgebogen, so daß es dem der zentralen Z_2 gegenüberstand. Die Zuleitungen der Schneiden S waren in derselben Weise beweglich durchgeführt und in Gummi elastisch aufgehängt; sie bestanden in ihrem oberen zur Durchführung dienenden Teil aus runden 8 mm starken Stangen aus V2A-Stahl; im Innern des Rohres gingen sie in flache durch Punktschweißung an den Stangen

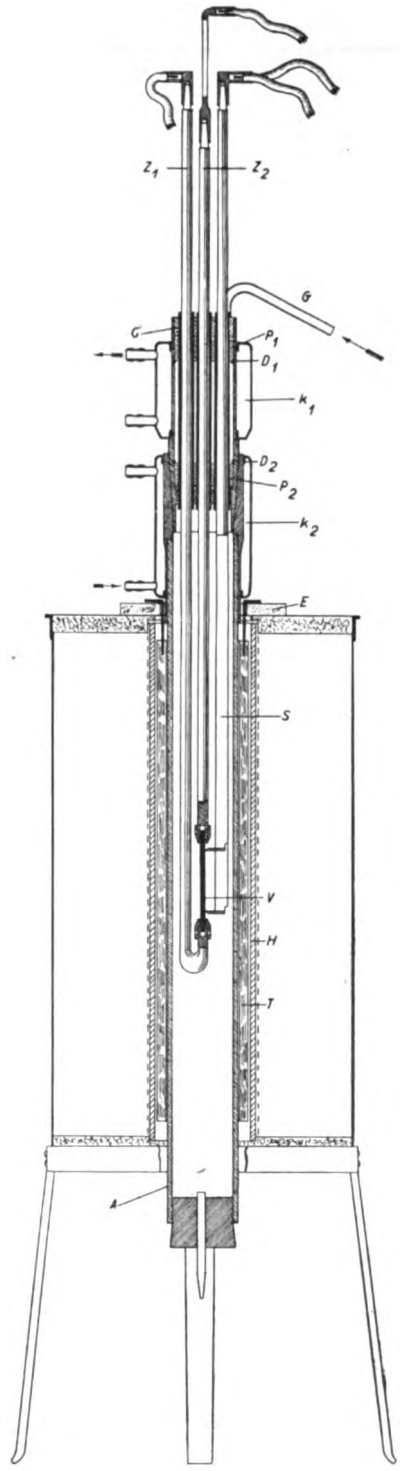


Fig. 2.

befestigte Schienen vom Querschnitt 2×9 mm über, die an ihrem unteren Ende rechtwinklig umgebogen waren. An den einander zugekehrten Flächen wurden die Schienen mit scharfen Schneiden versehen. Den Schneiden gegenüber wurden an den Stab durch Glimmer isoliert zwei Stahlprismen angelegt und um das ganze zwei Federn

Digitized by Google

Tabelle

t° C	Reines Mg		2% Zn		3,5% Zn		4% Zn		5% Zn		6% Zn		7% Zn		10% Zn	
	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$
100	5,843	17,113	6,697	14,932	6,948	14,393	7,669	13,040	8,235	12.142	8,673	11,530	9,171	10,903	9,599	10,418
110	6,019	16,614	6,868	14,561	7,110	14,065	7,856	12,728	8,408	11,893	8,853	11,296	9,345	10,701	9,779	10,226
120	6.184	16,171	7,038	14,208	7,274	13,748	8,030	12,453	8,541	11,708	9,029	11,076	9,517	10,508	9,963	10,038
130	6,357	15,731	7,203	13,883	7,441	13,439	8,201	12,193	8,756	11,421	9,208	10,860	9,691	10,318	10,149	9,853
140	6,538	15,295	7,361	13,586	7,603	13,152	8,380	11,934	8,932	11,196	9,392	10,648	9,871	10,131	10,333	9,677
150	6,719	14,883	7.529	13,282	7,769	12,872	8,550	11,696	9,097	10,992	9,568	10,452	10,043	9,957	10,515	9,510
160	6,889	14,516	7,712	12,968	7,918	12,629	8,708	11,482	9,299	10,753	9,747	10.260	10,238	9,762	10,700	9,346
170	7,063	14,158	7,878	12,693	8,092	12,358	8,895	11,242	9,484	10,544	9.929	10,072	10,420	9,592	10,899	9,175
180	7,244	13,804	8,041	12,436	8,255	12,115	9,079	11,014	9,681	10,329	10,107	9,895	10,601	9.434	11,093	9,015
190	7,406	13,502	8,210	12,180	8,418	11,879	9,263	10,796	9,876	10,126	10,285	9,714	10,784	9,273	11,273	8,871
200	7,591	13,173	8,378	11,936	8,605	11,621	9,439	10,594	10,056	9.945	10,474	9,547	10,953	9,129	11,463	8,724
210	7,758	12,890	8,561	11,681	8,759	11,417	9,620	10,395	10,260	9,747	10,645	9,394	11,160	8,960	11,655	8,580
220	7,952	12,578	8,732	11,452	8,921	11,210	9,796	10,208	10,449	9,570	10,833	9,231	11,364	8,800	11,842	8,444
230	8,120	12,316	8,902	11,233	9.097	10,992	9,981	10,019	10,635	9,403	11,003	9,088	11,518	8,682	12,032	8,312
240	8,317	12,023	9,075	11,019	9,262	10,798	10,169	9.834	10,927	9,152	11,268	8,874	11,694	8,552	12,215	8,186
250	8,493	11,774	9,242	10,820	9,432	10,603	10,537	9,490	11,264	8,878	11,524	8,674	11,890	8,411	12,402	8,063
260	8,684	11,516	9,415	10,622	9,611	10,405	10,856	9,211	11,584	8,632	11,769	8,497	12,188	8,205	12,619	7,925
270	8,839	11,313	9,582	10,436	9,799	10,204	11,213	8,917	11,910	8,396	12,030	8,312	12,497	8,003	12,930	7,734
280	9,099	10,990	9.742	10,265	9.973	10,027	11.545	8,663	12,248	8,164	12,280	8,143	12,793	7,816	13,251	7,547
290	9,307	10,745	9,917	10,083	10,158	9,844	11,755	8,507	12,563	7,960	12,539	7,975	13,122	7,621	13,606	7,350
300	9,522	10,503	10.094	9,907	10,352	9,660	11,948	8,369	12,872	7,769	12,795	7,816	13.426	7,448	13,958	7,164
310	9.721	10,287	10,254	9,752	10,520	9,506	12,144	8,234	13,047	7,665	13,053	7,661	13,733	7,281	14,334	6,977
320	9,929	10,072	10,429	9,589	10,709	9,338	12,314	8,120	13,243	7,551	13,368	7,481	14,054	7,115	14,698	6,804
330	10,141	9,866	10,607	9,428	10,882	9,190	12,503	7,997	13,441	7,440	13,571	7,369	14,368	6,960	15,344	6,517
340	10,345	9,667	10,780	9.276	11,078	9,027	12,683	7,885	13,634	7,335	13,819	7,236	15,407	6,491	15,928	6.278
350	10,558	9.471	10,946	9,136	11,252	8,888	12,882	7,763	13,833	7,228	14,078	7,103	—	—	16,221	6,165
360	10,762	9,293	11,116	8,996	11,439	8,742	13,080	7,645	14,020	7,133	14,345	6,972	—	—	16,509	6,057
370	10,980	9,107	11,281	8.865	11,621	8,605	13,274	7,533	14,227	7,030	14,606	6,846	—	—	16,804	5,951
380	11,198	8,930	11,450	8,733	11,802	8,474	13.453	7,433	14,427	6,932	14,869	6,726	—	—	17,101	5,848
390	11,436	8,744	11,626	8,601	11,997	8,336	13,644	7,330	14,623	6,838	15,126	6,611	—	—	17,400	5,747
400	11,661	8,576	11,801	8,475	12,172	8,216	13,832	7,229	14,818	6,749	15,375	6,504	—	—	17,693	5,652
410	11,880	8,418	11,982	8,346	12,359	8,092	14,132	7,076	14,972	6,679	15,644	6,392	—	—	18,039	5,544
420	12,118	8,252	12,140	8,237	12,555	7,965	14,222	7,031	15,126	6,611	15,920	6,282	—	—	18,385	2,439
430	12,347	8,100	12,330	8,110	12,758	7,838	14,412	6,939	15,279	6,545	16,187	6,178	—	—	18,631	5,368
440	12,564	7,959	12,521	7,987	12,836	7,790	14,600	6,850	15,430	6,480	16,461	6,075	—	—	—	—
450	12,803	7,810	12,700	7,874	13,139	7,611	14,786	6,763	15,580	6,419	—	—	—	—	—	—
460	13,039	7,669	12,886	7,760	13,321	7,507	14,924	6,700	15,733	6,356	—	—	—	—	—	—
470	13.262	7,540	13,072	7,650	13,514	7,406	15,090	6,627	15,888	6,294	—	—	—	—	—	—
480	13,498	7,408	13,265	7.538	13,697	7,301	15,240	6,562	16,042	6,234	—	—	—	—	—	—
490	13.751	7,273	13,433	7,444	13,838	7,226	15.373	6,505	16,210	6,169	—	—	—	—	—	—
500	14,000	7,143	13,600	7,353	13,977	7,155	15,508	6,449	16,374	6.108	—	—	—	—	—	—

aus hartgewalztem V2A-Blech gespannt. Mit Hilfe einer Schraube konnten die Schneiden mehr oder weniger an den Versuchsstab angedrückt werden. Das Silber-Konstantan-Thermoelement wurde durch Glimmer isoliert mit Hilfe eines übergezogenen Glasröhrchens an die Mitte des Stabes *V* angedrückt. Die Eichung geschah mit einem Normalthermometer in einem Aluminiumthermostaten. Die Abweichung der Temperatur des Millivoltmeters von den Angaben des Normalthermometers überschritt nie $1{,}5^0$.

Die Messungen wurden in einer Atmosphäre von sehr sorgfältig gereinigtem Wasserstoff ausgeführt, der bei *G* in die Apparatur eintrat und dieselbe durch ein durch den unteren Abschlußstopfen durchgeführtes Glasrohr unter Wasser verließ.

Für die Widerstandsmessung diente eine Thomsonsche Doppelbrücke von Hartmann und Braun, als Nullinstrument ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer mit Lichtzeigerablesung von derselben Firma. Bei den Messungen, bei denen der Widerstand der starken Zuleitungen nicht berücksichtigt zu werden brauchte, ließ man, um die Nullpunktsverschiebung, die durch die nie ganz zu vermeidenden Thermoströme verursacht wird, aus den Messungen herauszubringen, das Galvanometer dauernd eingeschaltet, so daß es stets den wahren Nullpunkt anzeigte. Zur größeren Sicherheit wurde auch noch bei jeder Messung der Meßstrom so lange kommutiert, bis sich die Einstellung des Galvanometers nicht mehr änderte. Der so festgestellte wahre Nullpunkt war von dem Einfluß der Thermokräfte bestimmt frei.

Digitized by Google

I.

20% Zn		25% Zn		30% Zn		40% Zn		50% Zn		60% Zn		70% Zn		77% Zn		79% Zn	
$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$
11,603	3,618	12,742	7,848	14,311	6,988	16,184	6,179	18,834	5,310	21,397	4,674	25,108	3,983	28,081	3,561	29,249	3,419
11,791	8,481	12,951	7,722	14,563	6,867	16,426	6,088	19,085	5,240	21,638	4,621	25,335	3,947	28,362	3,526	29,541	3,385
11,982	8,346	13,158	7,600	14,775	6,768	16,670	5,999	19,336	5,172	21,877	4,571	25,587	3,908	28,643	3,491	29,818	3,554
12,180	8,211	13,370	7,480	15,015	6,660	16,919	5,910	19,572	5,109	22,188	4,507	25,839	3,870	28,912	3,459	30,094	3,323
12,379	8,078	13,581	7,363	15,251	6,557	17,160	5,828	19,827	5,043	22,389	4,466	26,081	3,834	29,034	3,444	30,382	3,291
12,573	7,953	13,795	7,250	15,484	6,479	17,400	5,747	20,078	4,981	22,644	4,416	26,321	3,799	29,500	3,390	30,683	3,259
12,763	7,835	13,998	7,144	15,721	6,361	17,642	5,668	20,335	4,918	22,894	4,368	26,582	3,762	29.779	3,358	30,952	3,231
12,969	7,711	14,201	7,042	15,969	6,262	17,885	5,592	20,595	4,855	23,149	4,320	26,838	3,726	30,077	3,325	31,235	3,202
13,177	7,590	14,439	6,926	16,217	6,167	18,127	5,516	20,862	4,793	23,416	4,271	27,094	3,691	30,368	3,293	31,528	3,172
13,383	7,472	14,633	6,834	16,478	6,069	18,369	5,444	21,134	4,732	23,680	4,223	27,328	3,659	30,660	3,262	31,814	3,143
13,596	7,355	14,866	6,727	16,736	5,975	18,617	5,372	21,430	4,666	23,959	4,174	27,575	3,627	30,955	3,231	32,100	3,115
13,792	7,250	15,087	6,629	16,994	5,884	18,861	5,302	21,695	4,609	24,222	4,128	27,832	3,593	32,224	3,203	32,388	3,088
14,000	7,143	15,292	6,540	17,237	5,802	19,101	5,235	21,960	4,554	24,486	4,084	28,106	3,558	31,533	3,171	32,668	3,061
14,201	7,042	15,518	6,444	17,585	5,687	19,338	5,171	22,228	4,499	24,745	4,033	28,350	3,527	31,822	3,143	32.948	3,035
14,417	6,937	15,731	6,357	17,750	5,634	19,584	5,106	22,497	4,446	25,004	3,999	28,606	3,496	32,104	3,115	33,232	3,009
14,626	6,837	15,917	6,282	18,003	5,555	19,832	5,042	22,752	4,395	25,262	3,958	28,874	3,463	32,384	3,088	33,529	2,983
14,831	6,743	16,170	6,185	18,333	5,454	20,077	4,981	23,027	4.343	25,512	3,920	29,120	3,434	32,715	3,057	33,828	2,956
15,240	6,562	16,408	6,094	18,734	5,337	20,573	4,861	23,296	4,293	25,943	3,854	29,445	3,396	33,154	3,016	34,191	2,925
15,637	6,395	16,687	5,993	19,143	5,224	21,072	4,745	23,982	4,170	26,789	3,933	30,069	3,326	33,576	2,979	34,542	2,895
16,020	6,242	17,003	5,882	19,639	5,092	21,568	4,637	24,666	4,054	27,615	3,621	30,639	3,264	34,051	2,937	34,854	2,869
16,461	6,075	17.319	5,774	20,238	4,941	22,081	4,529	25,357	3,944	28,465	3,513	31,231	3,202	34,476	2,901	35,174	2,843
16,908	5,914	17,641	5,669	20,863	4,793	22,606	4,424	26,060	3,837	29,220	3,422	31,803	3,144	34,892	2,866	35,525	2,815
17,490	5,718	17,944	5,573	21,586	4,632	23,086	4,332	26,771	3,736	30,000	3,333	32,391	3,087	35,337	2,830	35,883	2,767
18,000	5,556	18,288	5,468	22,687	4,408	23,597	4,238	27,475	3,640	30,790	3,248	33,023	3,028	35,788	2,794	36,231	2,760
20,763	4,816	20,931	4,778	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37,785	2,647	37,201	2,687
21,276	4,700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38,136	2,622	37,499	2,667
21,916	4,563	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37,505	2,666
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37,092	2,696
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36,215	2,761
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,786	2,795
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36,149	2,766
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36,509	2,739
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	36,995	2,703
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	37.528	2,665
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei den Messungen wurde immer die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur untersucht, und es wurde darauf geachtet, daß die Erhitzungsgeschwindigkeit bei allen Versuchen identisch war. Zu diesem Zweck wurde jeweils die Temperatur in 40 Minuten um 10° gesteigert, und zwar so, daß die Temperatur stetig zunahm. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 in der Weise zusammengestellt, daß, bei 100° beginnend, in Abständen von 10° die spezifischen Widerstände und die spezifischen Leitfähigkeiten der Legierungen aufgeführt sind. Die Messungen wurden, sofern nicht schon bei niedrigerer Temperatur Schmelzung eintrat, bis 500° ausgedehnt; eine Überschreitung dieser Temperatur wurde mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Einspannvorrichtung unterlassen.

Zeichnet man in ein Koordinatensystem die Zahlenwerte der Tabelle 1 in der Weise ein, daß als Ordinate der spezifische Widerstand, als Abszisse die Temperatur aufgetragen wird, so erhält man Temperatur-Widerstandskurven, deren Verlauf je nach der Konstitution der untersuchten Legierungen verschieden war.

Die einzelnen Typen der bei den Legierungen beobachteten Kurven sind in Fig. 3 schematisch dargestellt.

Kurve I zeigt den Widerstandsverlauf der reinen Stoffe Mg, Zn und $MgZn_2$ mit der Temperatur. Kurven nach dem Schema II wurden beobachtet bei Legierungen mit 2 und 83% Zn. Die Kurve zeigt bei *a* den Übergang aus dem heterogenen in das Gebiet der homogenen Mischkristalle und bei *b* das Durchschreiten der Soliduslinie. Der

Digitized by Google

Tabelle 1

t° C	80% Zn		81% Zn		82% Zn		83% Zn		84% Zn		85% Zn		86% Zn		87% Zn	
	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$
100	29,931	3,341	27,381	3,652	23,398	4,274	17,752	5,633	12,588	7,944	19,222	5,202	26,123	3,828	24,233	4,127
110	30,222	3,309	27,840	3,592	23,918	4,181	18,216	5,490	12,960	7,716	19,654	5,088	26,595	3,760	24,697	4,049
120	30,511	3,278	28,278	3,537	24,437	4,092	18,705	5,346	13,334	7,500	20,378	4,907	27,067	3,695	25,112	3,982
130	30,799	3,247	28,754	3,478	24,955	4,007	19,199	5,208	73,711	7,294	20,960	4,771	27,541	3,631	25,599	3,907
140	31,062	3,219	29,199	3,425	25,476	3,925	19,688	5,079	14,090	7,097	21,343	4,685	27,995	3,572	26,054	3,838
150	31,325	3,193	29,683	3,369	26,001	3,846	20,170	4,958	14,469	6,911	21,628	4,623	28,451	3,515	26,495	3,774
160	31,663	3,158	30,154	3,316	26,516	3,771	20,654	4,842	14,869	6,725	21,998	4,546	28,920	3,458	26,975	3,707
170	31,977	3,127	30,606	3,267	27,073	3,694	21,139	4,731	15,302	6,535	22,497	4,445	29,434	3,402	27,471	3,640
180	32,254	3,100	31,046	3,221	27,585	3,625	21,647	4,620	15,700	6,370	23,000	4,348	29,910	3,343	27,918	3,582
190	32,578	3,069	31,533	3,171	28,130	3,555	22,130	4,519	16,118	6,204	23,497	4,256	30,382	3,291	28,400	3,521
200	32,898	3,040	31,963	3,129	28,684	3,486	22,603	4,424	16,524	6,052	23,970	4,172	30,853	3,241	28,897	3,461
210	33,221	3,010	32,402	3,086	29,192	3,426	23,104	4,328	16,919	5,910	24,459	4,089	31,384	3,186	29,361	3,406
220	33,534	2,982	32,949	3,035	29,748	3,361	23,596	4,238	17,321	5,774	24,948	4,009	31,848	3,140	29,805	3,355
230	33,843	2,955	33,407	2,993	30,103	3,300	24,137	4,143	17,730	5,640	25,446	3,930	32,314	3,095	30,302	3,300
240	34,151	2,928	33,852	2,954	30,843	3,242	24,604	4,064	18,128	5,516	26,007	3,845	32,805	3,048	30,799	3,247
250	34,485	2,900	34,361	2,910	31,359	3,189	25,124	3,980	18,542	5,393	26,481	3,776	33,293	3,004	31,287	3,196
260	34,879	2,867	34,947	2,862	31,899	3,135	25,650	3,899	18,934	5,281	26,932	3,713	33,788	2,960	31,746	3,150
270	35,516	2,816	35,468	2,819	32,500	3,077	26,211	3,815	19,335	5,172	27,396	3,650	34,261	2,919	32,203	3,105
280	36,099	2,770	36,048	2,774	33,179	3,014	26,794	3,732	19,742	5,065	27,949	3,578	34,743	2,878	32,718	3,056
290	36,714	2,724	36,611	2,732	33,836	2,955	27,382	3,657	20,143	4,964	28,408	3,520	35,239	2,838	33,200	3,012
300	37,298	2,681	37,200	2,688	34,493	2,899	27,977	3,574	20,541	4,868	28,890	3,461	35,700	2,801	33,708	2,967
310	38,000	2,632	37,731	2,650	35,146	2,845	28,558	3,502	20,974	4,768	29,400	3,401	36,169	2,765	34,203	2,924
320	38,584	2,592	38,322	2,609	35,874	2,788	29,139	3,432	21,355	4,683	29,900	3,344	36,644	2,729	34,699	2,882
330	39,241	2,548	38,878	2,572	36,918	2,709	29,711	3,366	21,766	4,595	30,381	3,291	37,125	2,694	35,194	2,842
340	45,385	2,203	39,442	2,535	37,039	2,700	30,271	3,303	22,178	4,509	30,863	3,240	37,637	2,657	35,701	2,801
350	—	—	39,997	2,500	37,715	2,652	30,840	3,242	22,591	4,427	31,356	3,189	38,144	2,622	36,220	2,761
360	—	—	40,589	2,464	38,399	2,604	31,408	3,184	23,003	4,347	31,835	3,141	38,653	2,587	36,686	2,726
370	—	—	40,302	2,481	39,025	2,563	31,974	3,128	23,412	4,271	32,263	3,099	39,183	2,552	37,259	2,684
380	—	—	39,631	2,523	39,690	2,519	32,549	3,072	23,822	4,198	32,744	3,054	39,652	2,522	36,704	2,724
390	—	—	38,400	2,600	40,316	2,480	33,127	3,019	24,235	4,126	33,230	3,009	40,010	2,499	35,877	2,787
400	—	—	38,811	2,577	40,961	2,441	33,692	2,968	24,627	4,061	33,725	2,965	40,394	2,475	40,255	2,484
410	—	—	39,268	2,547	41,504	2,409	34,067	2,935	25,037	3,994	34,194	2,924	40,792	2,451	—	—
420	—	—	39,702	2,519	42,047	2,379	34,869	2,858	25,463	3,927	34,712	2,881	41,200	2,427	—	—
430	—	—	40,155	2,490	42,485	2,354	25,498	2,817	25,874	3,865	35,243	2,838	41,650	2,401	—	—
440	—	—	40,601	2,463	43,000	2,326	36,047	2,774	26,277	3,806	35,691	2,802	42,003	2,381	—	—
450	—	—	41,055	2,436	43,460	2,301	36,675	2,726	26,700	3,745	36,131	2,768	42,438	2,357	—	—
460	—	—	41,500	2,410	43,905	2,278	37,123	2,694	27,126	3,687	36,597	2,733	42,858	2,333	—	—
470	—	—	—	—	44,402	2,252	37,504	2,666	27,588	3,625	37,106	2,695	43,255	2,312	—	—
480	—	—	—	—	44,907	2,227	37,881	2,640	28,076	3,562	37,521	2,665	43,654	2,291	—	—
490	—	—	—	—	—	—	38,264	2,613	28,442	3,516	37,846	2,643	44,071	2,269	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38,010	2,631	—	—	—	—

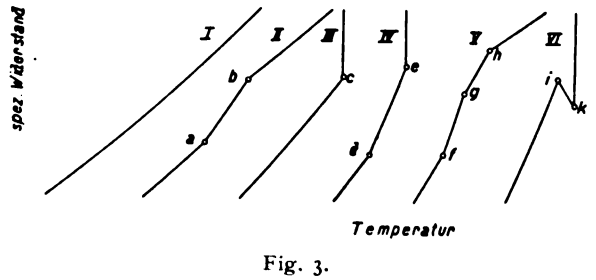


Fig. 3.

Kurventypus III trat auf bei den Legierungen von 93 bis 99% Zn. Hier steigt der Widerstand bis zur eutektischen Temperatur stetig an und springt beim Punkt *c* beim Durchschreiten der eutektischen Horizontalen auf sehr hohe, durch die beginnende Schmelzung veranlaßte Werte. Die Legierungen von 7 bis 80% Zn zeigten, entsprechend dem Typus IV, auf den Widerstandskurven den Knick *d* und den Sprung *e*, bei denen jeweils beim Erwärmen die Widerstandskurve steiler anstieg. Der Punkt *d* lag bei allen Kurven bei derselben Temperatur. Er zeigt die nachher näher zu diskutierende neue Umwandlung der Legierungen an. Beim Punkt *e* steigt der Widerstand sprunghaft an, weil hier das Schmelzen des Eutektikums beginnt. Die schematische Kurve V läßt bei den Punkten *f*, *g* und *h* drei Richtungsänderungen erkennen. Derartige Kurven wurden bei den Legierungen zwischen 3,5 und 7% Zn erhalten. Bei *f*, der Temperatur der neuen Umwandlung, wächst der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes, bei *g* gelangt man in das Gebiet der homogenen Mischkristalle, und bei *h* wird die So-

Digitized by Google

(Fortsetzung).

89% Zn		91,3% Zn		92% Zn		93,2% Zn		94% Zn		95% Zn		97% Zn		99% Zn		100% Zn	
$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{1}{\varrho} \cdot 10^{-4}$
22,728	4,400	21,286	4,698	20,418	4,898	16,949	5,900	21,100	4,739	17,532	5,704	12,042	8,304	9,324	10,726	7,847	12,743
23,186	4,313	21,727	4,603	20,848	4,797	17,342	5,767	21,497	4,652	17,931	5,577	12,357	8,093	9,580	10,438	8,080	12,376
23,653	4,228	22,179	4,509	21,278	4,700	17,745	5,635	21,900	4,567	18,316	5,460	12,667	7,895	9,861	10,141	8,197	12,199
24,121	4,146	22,638	4,417	21,711	4,606	18,166	5,505	22,346	4,475	18,700	5,348	13,075	7,648	10,120	9,831	8,552	11,692
24,593	4,067	23,087	4,331	22,160	4,512	18,597	5,377	22,762	4,393	19,090	5,238	13,285	7,528	10,402	9,614	8,790	11,376
25,068	3,989	23,525	4,251	22,589	4,427	19,011	5,260	23,201	4,310	19,481	5,133	13,601	7,353	10,683	9,361	9,032	11,072
25,531	3,917	24,000	4,167	23,100	4,329	19,463	5,138	23,644	4,230	19,883	5,029	13,933	7,177	10,967	9,119	9,278	10,778
26,007	3,845	24,452	4,089	23,572	4,242	19,890	5,028	24,096	4,150	20,304	4,925	14,235	7,025	11,249	8,890	9,525	10,509
26,491	3,775	24,911	4,014	24,033	4,161	20,318	4,922	24,550	4,073	20,699	4,831	14,593	6,852	11,526	8,677	9,764	10,242
26,983	3,706	25,376	3,941	24,493	4,083	20,758	4,817	25,001	4,000	21,090	4,742	14,923	6,701	11,802	8,474	10,013	9,988
27,431	3,645	25,851	3,868	24,932	4,011	21,203	4,716	25,459	3,928	21,484	4,654	15,209	6,575	12,083	8,276	10,257	9,750
27,927	3,581	26,311	3,801	25,408	3,936	21,618	4,626	25,883	3,864	21,916	4,563	15,546	6,432	12,347	8,100	10,508	9,516
28,414	3,519	26,781	3,734	25,867	3,866	22,045	4,536	26,309	3,801	22,313	4,481	15,878	6,298	12,622	7,922	10,768	9,286
28,897	3,461	27,260	3,668	26,324	3,797	22,478	4,449	26,781	3,734	22,703	4,404	16,208	6,170	12,927	7,736	11,030	9,066
29,375	3,404	27,732	3,606	26,799	3,732	22,913	4,364	27,222	3,674	23,109	4,327	16,538	6,047	13,202	7,570	11,295	8,854
29,836	3,352	28,274	3,537	27,253	3,669	23,334	4,285	27,660	3,615	23,505	4,254	16,865	5,929	13,473	7,422	11,561	8,650
30,308	3,299	28,645	3,491	27,709	3,609	23,766	4,208	28,108	3,558	23,903	4,183	17,183	5,819	13,749	7,273	11,828	8,454
30,789	3,248	29,109	3,435	28,168	3,550	24,197	4,133	28,537	3,504	24,303	4,114	17,508	5,712	14,030	7,128	12,114	8,255
31,293	3,196	29,543	3,384	28,631	3,493	24,615	4,063	29,003	3,448	24,656	4,056	17,839	5,606	14,316	6,986	12,401	8,064
31,798	3,145	30,010	3,332	29,097	3,437	25,035	3,994	29,441	3,397	25,107	3,983	18,175	5,502	14,608	6,845	12,695	7,877
32,260	3,100	30,488	3,280	29,557	3,383	25,476	3,926	29,896	3,345	25,488	3,923	18,494	5,407	14,893	6,714	12,991	7,698
32,724	3,056	30,971	3,229	30,019	3,331	25,924	3,857	30,364	3,293	25,906	3,860	18,823	5,312	15,174	6,590	13,302	7,518
33,177	3,014	31,419	3,183	30,503	3,278	26,348	3,796	30,781	3,249	26,292	3,803	19,154	5,220	15,450	6,472	13,599	7,353
33,699	2,967	31,895	3,135	31,001	3,226	26,770	3,735	31,202	3,205	26,683	3,748	19,490	5,131	15,731	6,357	13,953	7,166
34,180	2,926	32,362	3,090	31,445	3,180	27,201	3,676	31,667	3,158	27,093	3,691	19,830	5,043	16,022	6,241	14,276	7,005
34,650	2,886	32,838	3,045	31,869	3,138	27,638	3,618	32,101	3,115	27,519	3,634	20,168	4,958	16,382	6,104	14,600	6,849
35,131	2,854	33,318	3,001	32,401	3,086	28,056	3,564	32,520	3,075	27,909	3,583	20,500	4,878	16,593	6,026	14,923	6,701
35,622	2,807	33,798	2,959	32,894	3,040	28,497	3,509	33,003	3,030	28,317	3,532	20,864	4,793	16,874	5,926	15,267	6,550
35,266	2,836	33,002	3,030	31,505	3,174	28,943	3,455	32,335	3,093	36,233	2,760	—	—	—	—	15,596	6,412
35,800	2,794	32,721	3,056	32,225	3,103	31,633	3,161	33,112	3,020	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	44,505	2,247	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

liduskurve durchschritten. Schließlich wäre noch der Typus VI zu erwähnen, der bei den Legierungen von 86 bis 93% Zn gemessen wurde; auf diesen Kurventypus kommen wir später noch zurück.

In der Tabelle 2 sind die bei den Temperatur-Widerstandskurven gefundenen Unstetigkeiten zusammengestellt.

Die erste Spalte der Tabelle enthält den Zinkgehalt der Legierungen, die zweite die Temperatur der im Gebiet von 4 bis 83% Zn verlaufenden Umwandlung; in der dritten Spalte sind die gefundenen Temperaturen der eutektischen Kristallisation und in der vierten und fünften Spalte die obere und die untere Grenze der homogenen Mischkristalle zusammengestellt.

Den wichtigsten Aufschluß über die Konstitution der Legierungen erhält man durch die Konstruktion der Leitfähigkeitsisothermen. Die hierfür erforderlichen Daten wurden berechnet und in Tabelle 3 zusammengestellt. (Tabelle 2 und 3 siehe nächste Seiten.)

Die Tabelle enthält in der ersten Spalte die Zusammensetzung der Legierungen, in den übrigen Spalten unter K_{100} usw. die aus den Werten der Tabelle 1 entnommenen spezifischen Leitfähigkeiten, mit 10^{-4} multipliziert, für die Temperaturen von 100 bis 300°. Aus den Werten der Tabelle 3 wurde das Diagramm der Leitfähigkeitsisothermen der Fig. 4 gezeichnet.

Aus dem Leitfähigkeitsdiagramm[1]) kann man auf Grund der allgemeinen Kenntnisse über den

[1]) In den Tabellen ist durchweg die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozenten angegeben, während in den graphischen Darstellungen der Figuren Atomprozente aufgetragen wurden.

Digitized by Google

Tabelle 2.

Gew.-% Zn	Umwandlungspunkt	Eutektik.	Mischkristallgrenze		Gew.-% Zn	Umwandlungspunkt	Eutektik.	Peritektik.	Mischkristallgrenze	
			obere	untere					obere	untere
0	—	—	—	—	80	257	333	—	—	—
2	—	—	—	—	81	250 (360)	—	—	387	—
3,5	—	—	480	250	82	257 (366)	—	—	400	—
4	240	—	450	280	83	261	—	—	452	261
5	240	—	400	300	84	—	—	—	—	—
6	240	—	—	—	85	—	—	—	487	—
7	250	332	—	—	86	—	—	—	391	—
10	260	332	—	—	87	371	—	392	—	—
20	260	331	—	—	89	374	—	388	—	—
25	265	333	—	—	91,3	375	—	388	—	—
30	255	331	—	—	92	373	—	387	—	—
40	260	332	—	—	93,2	—	—	388	—	—
52,5	270	332	—	—	94	—	371	—	—	—
60	267	331	—	—	95	—	371	—	—	—
70	268	332	—	—	97	—	371	—	—	—
77	257	333	—	—	99	—	371	—	—	—
79	263 (352)	332	—	—	100	—	—	—	—	—

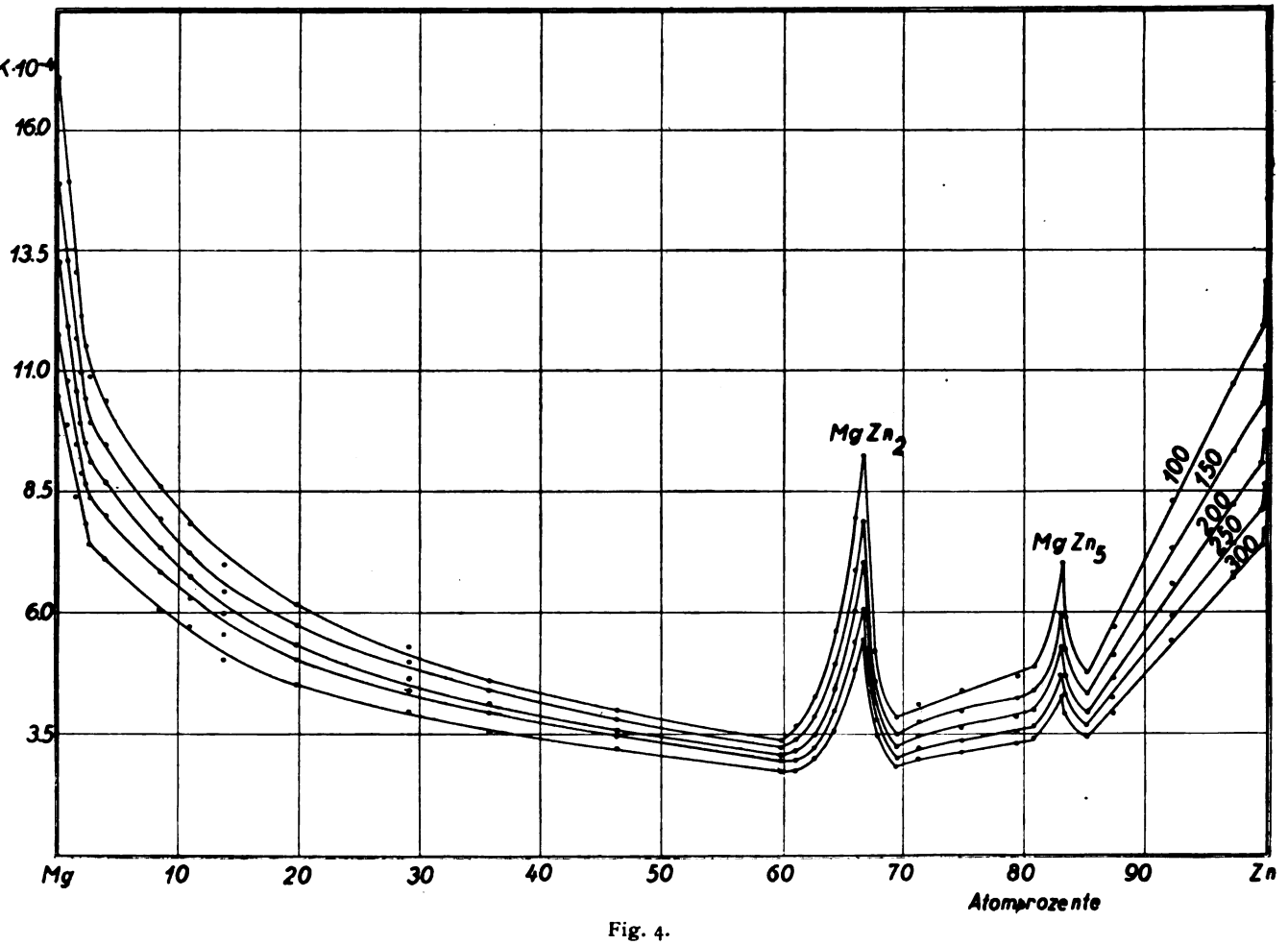


Fig. 4.

Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Leitfähigkeit der Legierungen[1]) folgende Tatsachen entnehmen: Da in einer Legierungsreihe die Komponenten, die miteinander Mischkristalle bilden, durch eine maximale Leitfähigkeit ausgezeichnet sind, so ist aus dem Isothermendiagramm zu entnehmen, einmal, daß die Verbindungen $MgZn_2$ und $MgZn_5$ existieren, daß ferner $MgZn_2$ mit Mg

[1]) Schulze, Die elektrische Leitfähigkeit Bd. 2, Teil 2, Heft 6 d. Lehrb. d. Metallog. v. W. Gürtler.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Gew.-% Zn	K_{100}	K_{150}	K_{200}	K_{250}	K_{300}	Gew.-% Zn	K_{100}	K_{150}	K_{200}	K_{250}	K_{300}
0	17,113	14,883	13.173	11,774	10,503	80	3,341	3,193	3,040	2,934	2,681
2	14,932	13,282	11,936	10,820	9,907	81	3,652	3,369	3,129	2,910	2,688
3,5	14,393	12,872	11,621	10,603	9,660	82	4,274	3,846	3,486	3,189	2,936
4	13,039	11,696	10,594	9,491	8,378	83	5,633	4,958	4,424	3,980	3,574
5	12,143	10,993	9,945	8,878	7,771	84	7,944	6,911	6,052	5,393	4,868
6	11,532	10,452	9,547	8,677	7,816	85	5,202	4,624	4,172	3,776	3,461
7	10,903	9,957	9,130	8,410	7,448	86	3,828	3,514	3,241	3,004	2,801
10	10,418	9,510	8,723	8,064	7,166	87	4,087	3,761	3,435	3,182	2,950
20	8,618	7,953	7,356	6,837	6,076	89	4,400	3,989	3,645	3,363	3,099
25	7,848	7,250	6,724	6,282	5,774	91.3	4,698	4,251	3,868	3,548	3,280
30	6,988	6,458	5,975	5,554	4,981	92	4,898	4,427	4,011	3,669	3,383
40	6,179	5,747	5,372	5,042	4,529	93,2	5,900	5,260	4,716	4,286	3,925
52,5	5,310	4,981	4,666	4,396	3,944	94	4,739	4,338	3,928	3,652	3,401
60	4,674	4,416	4,174	3,958	3,513	95	5,704	5,134	4,655	4,255	3,924
70	3,983	3,808	3,626	3,464	3,202	97	8,305	7,353	6,575	5,929	5,407
77	3,561	3,390	3,231	3,088	2,901	99	10,726	9,360	8,276	7,422	6,714
79	3,419	3,259	3,115	2,983	2,843	100	12,743	11,072	9,750	8,650	7,698

und $MgZn_5$ in begrenztem Umfange Mischkristalle bildet, daß ferner auch $MgZn_5$ und Zn einander in geringem Umfange im festen Zustand zu lösen vermögen. Das Diagramm gibt den typischen Verlauf der Isothermen für den Fall, daß Verbindungen auftreten, die miteinander und mit den Komponenten begrenzt mischbar sind. Die ungefähre Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle läßt sich aus dem Diagramm ebenfalls entnehmen. Die Isotherme fällt, ausgehend vom reinen Zink, zunächst steil ab bis zu 1 Atom-% Mg, entsprechend dem Umstand, daß das feste Zink weniger als 1% Mg in fester Lösung aufnehmen kann. Darauf verläuft die Isotherme geradlinig bis zu 85 Atom-% Zn. Das deutet an, daß in diesem Konzentrationsgebiet die Legierungen aus einem heterogenen eGmenge zweier Kristallarten bestehen. Vom Minimum steigt dann die Leitfähigkeit stark an bis zur Konzentration der Verbindung $MgZn_5$. Dieser starke Anstieg erfaßt das Konzentrationsgebiet der festen Lösung von Mg in $MgZn_5$. Derselbe Verlauf wiederholt sich zwischen $MgZn_5$ und $MgZn_2$ sowie zwischen $MgZn_2$ und Mg.

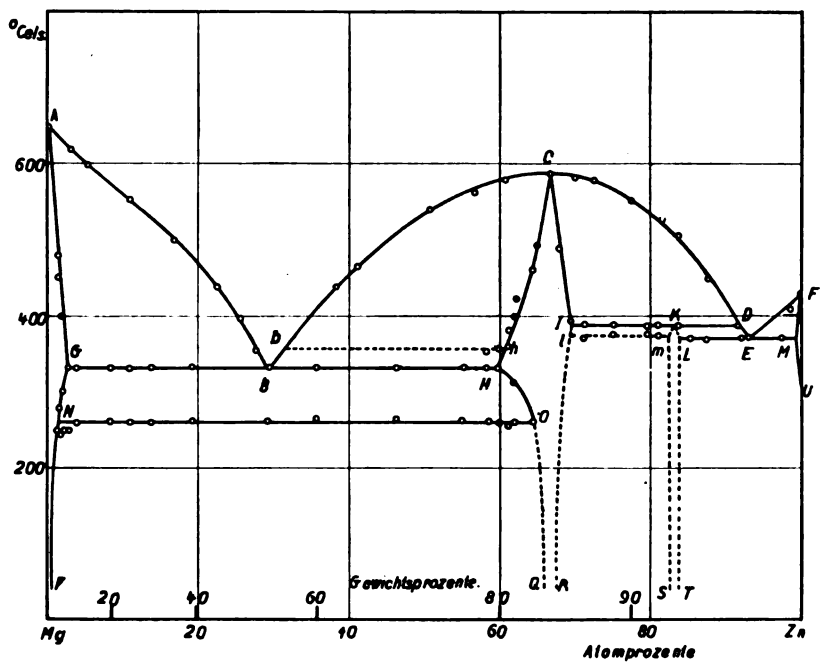


Fig. 5.

In Fig. 5 ist das mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen aufgestellte Zustandsdiagramm wiedergegeben.

Die auf den Liquiduskurven des Diagramms verzeichneten Punkte sind der Arbeit von Chadwick[1]) entnommen, alle anderen Punkte wurden durch Leitfähigkeitsmessungen festgelegt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit gestattet in exakter Weise, die Abhängigkeit der Mischkristallgrenzen von der Temperatur und den Endpunkt der eutektischen Horizontalen festzustellen. Auf der Seite des Magnesiums ist das Gebiet der homogenen Mischkristalle von der Temperaturordinate einerseits und andererseits von dem Kurvenzug *AGNP* begrenzt. Der Endpunkt der eutektischen Horizontalen *G* wurde bei der Konzentration von 6,5 Gew.-% Zn angenommen, da eine Legierung mit 7 Gew.-% noch deutlich den Leitfähigkeitssprung beim Durchschreiten der eutektischen Horizontalen zeigte, eine Legierung mit 6 Gew.-% aber nicht mehr. Es wird also nach der Leitfähigkeitsmethode die Mischkristallgrenze bei der eutektischen Temperatur, die von Schmidt und Hansen zu 6 Gew.-%, von Chadwick zu 13 und von Stoughton und Miyake zu 10 angegeben wird, zu 6,5 Gew.-% gefunden. Dieser

[1]) l. c.

Digitized by Google

Wert stimmt praktisch mit dem von Schmidt und Hansen überein. Da die Legierungen vor der Messung 40 Stunden bei 300° getempert und dann im Verlauf von 360 Stunden sehr langsam abgekühlt wurden, ist kaum anzunehmen, daß sie bei der Messung nicht im Gleichgewicht waren. Die auf der Soliduskurve AG und auf der Kurve GNP verzeichneten Punkte wurden durch das Auftreten von Knicken in der Widerstandstemperaturkurve gefunden. Die für die Vergütung des Magnesiums durch Zink wichtige Löslichkeit des Zinks im Magnesium beträgt nach unseren Versuchen:

bei	250°	3,5 Gew.-%
„	280°	4 „
„	300°	5 „
„	332°	6,5 „

Die eutektische Horizontale GBH verläuft nach Chadwick bei 340°. Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde sie bei $332 \pm 1°$ gefunden. Als neue Linie ist im Diagramm die Horizontale NO verzeichnet. Diese Gerade gibt die Temperatur einer auf den Widerstandstemperaturkurven bei $260 \pm 10°$ beobachteten Unstetigkeit an. Um diese Unstetigkeit zu zeigen, sind in Fig. 6 nach den Werten der Tabelle 1 die Temperaturwiderstandskurven von 40, 52,5 und 70 Gew.-% Zn wiedergegeben.

Wie man sieht, steigt der Widerstand bis zur Temperatur der Umwandlung, die bei 40% bei 260°, bei 52,5% bei 270° und bei 70% bei 268° liegt, geradlinig an, macht dann einen scharfen Knick, um bei weiterem Erhitzen bis zur eutektischen Temperatur wiederum linear zuzunehmen. Bei der eutektischen Temperatur ändert sich dann, wie aus der Kurve ersichtlich ist, der Widerstand sprunghaft. Da es sich hier um eine bei den verschiedenen Zusammensetzungen der Legierungen bei konstanter Temperatur verlaufende Umwandlung handelt, sollte diese auf der Widerstandskurve durch eine sprunghafte Änderung des Widerstandes bei der Umwandlungstemperatur, etwa so, wie bei der Kurve I gestrichelt gezeichnet ist, zum Ausdruck kommen[1]). Daß hier nur ein Knick gefunden wurde, ist darauf zurückzuführen, daß infolge des langsamen Verlaufs der Umwandlung trotz der mäßigen Erhitzungsgeschwindigkeit auch oberhalb der Umwandlungstemperatur bei den Messungen die bei niederer Temperatur stabile Modifikation noch vorhanden war. Auf die Natur der Umwandlung kommen wir an anderer Stelle zu sprechen.

Die Verbindung $MgZn_2$ bildet mit Magnesium Mischkristalle. Die Grenze des Gebietes dieser homogenen Mischkristalle ist durch den Kurvenzug $ChHOQ$ in Fig. 5 angegeben. Wie aus der Figur hervorgeht, konnte die Soliduslinie ChH durch das Auftreten von Knicken auf den Widerstandstemperaturkurven bei verschiedenen Konzentrationen festgelegt werden, dagegen ist die Entmischungslinie HOQ nur scharf festgelegt in dem Punkt H, dem Endpunkt der eutektischen Horizontalen und dem Punkt O, dem Endpunkt der Umwandlungshorizontalen. Der erstere liegt bei 80, der letztere bei 83 Gew.-% Zn. Der hypothetische Verlauf der Kurve OQ ist gestrichelt gezeichnet. Chadwick hat zwischen der Konzentration des Eutektikums B und der Verbindung $MgZn_2$ oberhalb der eutektischen Horizontalen thermisch noch die Horizontale bh gefunden, die in unserem Diagramm gestrichelt gezeichnet ist. Welcher Vorgang auf dieser Horizontalen verläuft,

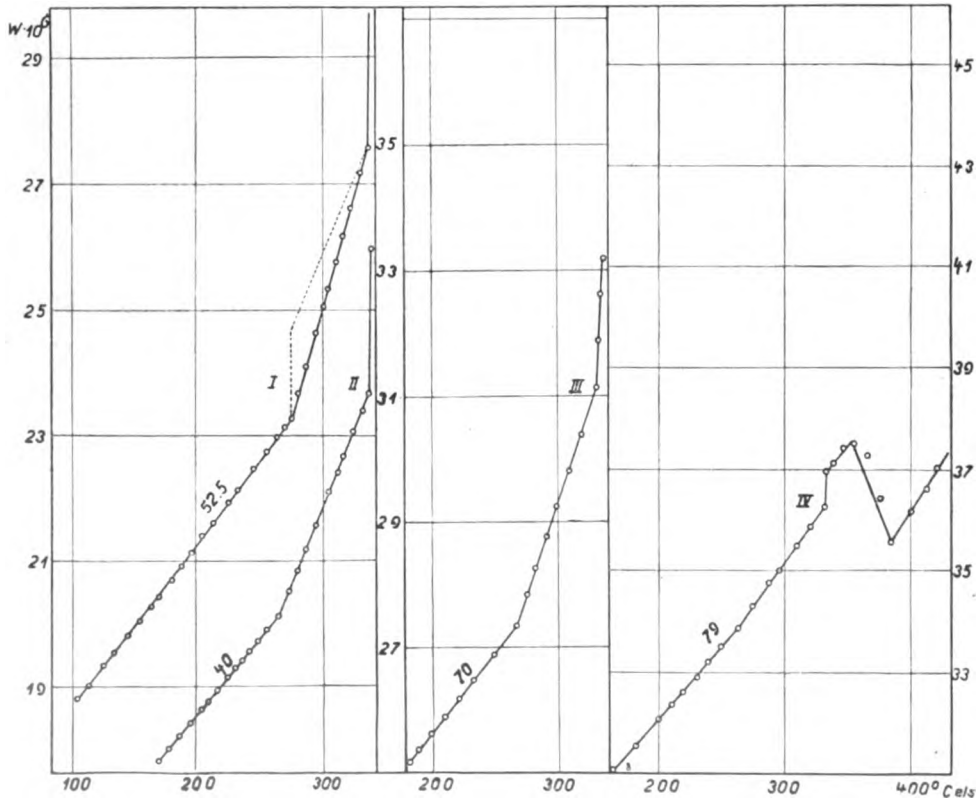


Fig 6.

[1]) Schulze, l. c. S. 206.

Digitized by Google

ist noch unbekannt. Bei den Widerstandsmessungen konnte diese Umwandlung in der Regel nicht gefunden werden, da beim Schmelzen des Eutektikums im allgemeinen die Messungen unterbrochen werden müssen. Nur bei zwei Messungsreihen, nämlich bei den Konzentrationen von 81 und 79 Gew.-% Zn, bei denen bei der ersteren kein und bei der letzteren nur wenig Eutektikum auftrat, konnte die Messung über die eutektische Horizontale hinaus verfolgt werden. Der Widerstandsverlauf mit 79 Gew.-% Zn ist in Fig. 6 in Kurve IV wiedergegeben. Man sieht auf der Kurve den der Umwandlungshorizontalen *NO* entsprechenden Knick und den die eutektische Kristallisation auf *DH* markierenden Widerstandssprung bei 332°. Nachdem das Eutektikum geschmolzen ist, steigt der Widerstand weiterhin stetig an, um bei 352° nochmals sprunghaft zu sinken und dann wieder anzusteigen. Dieser letzte Sprung zeigt, daß in der Tat bei der Temperatur der Horizontalen *bh*, die Chadwick zu 357° angibt und die auf unserer Kurve zu 352° gefunden wurde, eine Reaktion in der teilweise geschmolzenen Legierung vor sich geht, über deren Natur jedoch auch wir nichts Näheres aussagen können.

Die Legierungen zwischen der Konzentration der Verbindung $MgZn_2$ und des Punktes *D* der Fig. 5 scheiden nach Chadwick beim Erstarren primär Mischkristalle von $MgZn_2$ mit Zink aus, deren Zusammensetzung durch die Soliduskurve *IC* angegeben ist. Bei der Temperatur der Horizontalen *IKD* reagieren die Mischkristalle der Konzentration *I* mit der Schmelze der Konzentration *D* unter Bildung einer neuen Verbindung der Formel $MgZn_5$, deren Konzentration im Diagramm durch den Punkt *K* angegeben ist. Die Temperatur dieser Umwandlungshorizontalen gibt Chadwick zu 381° an. Legierungen, die reicher an Zink sind, als dem Punkt *D* entspricht, scheiden längs *DE* primär die Verbindung $MgZn_5$ aus. Dieser Sachlage entsprechend, erstreckt sich in dem nach thermischen Daten aufgestellten Diagramm von Chadwick die peritektische Horizontale von *I* bis *D*, die Horizontale des Eutektikums zwischen Zink und $MgZn_5$ nur bis zum Punkt *L*. Bei unseren Versuchen ergaben die Temperaturwiderstandskurven in dem Konzentrationsgebiet zwischen *I* und *K* Kurven vom Typus VI der Fig. 3, d. h. es trat bei der Temperatur der gestrichelt gezeichneten Horizontalen *lm*, die zu 373 ± 2^0 gefunden wurde, ein scharfer Knick nach unten auf den Widerstandskurven beim Punkt *i* hervor, während bei der Temperatur der peritektischen Horizontalen *IK* der unter Schmelzen erfolgende Zerfall der Verbindung $MgZn_5$ durch einen scharfen Sprung bei *k* (Kurve VI in Fig. 3) zum Ausdruck kommt. Der Knick in den Widerstandstemperaturkurven bei *i* sollte nach dem Diagramm von Chadwick nicht auftreten, sondern der Widerstand der Legierungen sollte stetig bis zur Temperatur der Horizontalen *IK* ansteigen und dann einen Sprung zeigen, d. h. es müßte der Kurventypus III (Fig. 3) beobachtet werden. Da es sich hier um einen Leitfähigkeitssprung handelt, der immer bei derselben Temperatur, nämlich 373 ± 2^0, beobachtet wurde, so ist anzunehmen, daß es sich um eine polymorphe Umwandlung der Verbindung $MgZn_5$ handelt. Die Temperatur der Horizontalen *IK*, auf der die Verbindung $MgZn_5$ zerfällt, wurde von uns zu 388 ± 1^0 gefunden, während sie von Chadwick zu 381° angegeben wird. Bei Legierungen zwischen 93,2 und 99 Gew.-% Zn wurden Temperaturwiderstandskurven vom Typus III beobachtet, d. h. hier ändert sich der Widerstand beim Erhitzen stetig bis zur Temperatur des Eutektikums, die zu 371° gefunden wurde. Das der polymorphen Umwandlung der Verbindung $MgZn_5$ entsprechende sprunghafte Sinken des Widerstandes bei 373° wurde bei den Legierungen zwischen *L* und *E* nicht beobachtet, weil hier die Temperatur der Umwandlung oberhalb der eutektischen Temperatur liegt. Über die Lage des Punktes *M*, die die Löslichkeit des Mg im festen Zink angibt, kann auf Grund unserer Versuche nichts ausgesagt werden, da die Temperaturwiderstandskurve einer Legierung mit 1 Gew.-% Mg noch deutlich das Eutektikum zeigt. In dem Diagramm der Fig. 5 ist ferner angenommen, daß $MgZn_5$ mit Zn und Mg Mischkristalle in sehr beschränktem Umfange bildet. Das Gebiet dieser homogenen Mischkristalle ist durch den gestrichelt gezeichneten Kurvenzug *SmKLT* angedeutet. Seine Ausdehnung wurde aus dem Diagramm der Leitfähigkeitsisothermen (Fig. 4) entnommen, in dem das Auftreten der maximalen Leitfähigkeit bei der Konzentration der Verbindung $MgZn_5$ auf die Bildung von Mischkristallen hinweist.

Vergleicht man die von Chadwick auf thermischem und metallographischem Wege gewonnenen Ergebnisse (Fig. 1) mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen, so ergibt sich, daß die Existenz der Verbindungen $MgZn_2$ und $MgZn_5$ durch unsere Versuche bestätigt wird. Neu gefunden wurde die bei den Legierungen zwischen 3,5 und 83 Gew.-% Zn auf der Horizontalen *NO* verlaufende Umwandlung und die auf der Horizontalen *lm* stattfindende polymorphe Umwandlung der Verbindung $MgZn_5$. Außerdem wurde die Lage der Mischkristallgrenzen genauer ermittelt.

3. Die thermische Ausdehnung der Legierungen.

Es erschien wichtig, die bei den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erhaltenen Ergebnisse nach anderen Methoden nachzuprüfen. Als solche wurde die Messung der thermischen Ausdehnung gewählt. Das für die Messungen benützte Dilatometer wurde von uns selbst konstruiert; es ist im Vertikalschnitt in Fig. 7 wiedergegeben.

Auf einer soliden, 20 mm starken Grauguß-platte *P* von 40 cm Länge und 25 cm Breite waren zwei schmiedeeiserne Säulen *S* von 33 mm Durch-

Digitized by Google

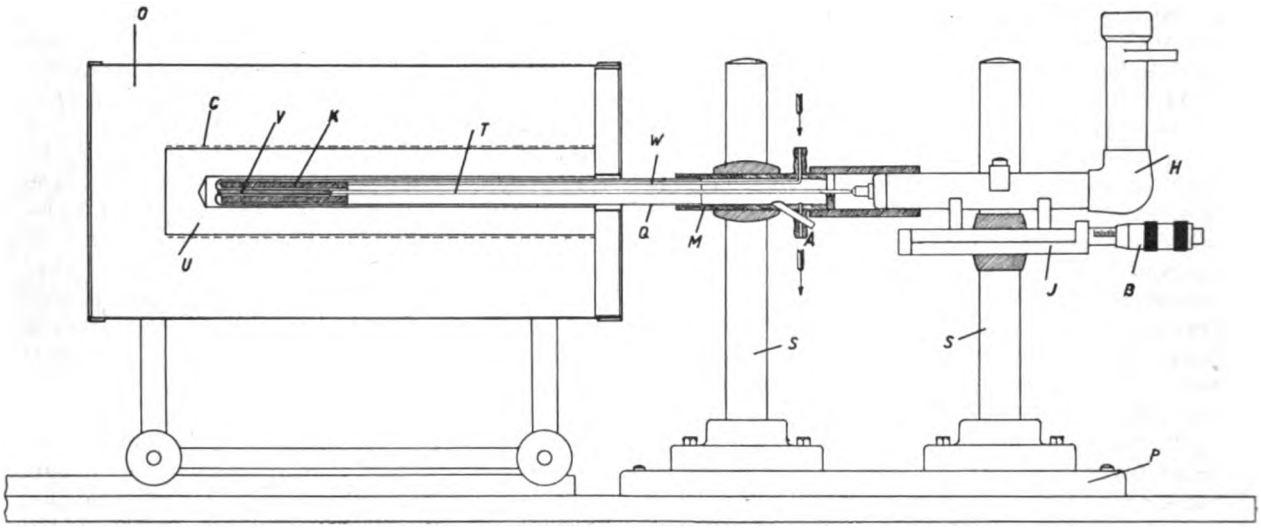


Fig. 7.

messer und 30 cm Höhe montiert. An beiden Säulen waren Träger zur Aufnahme des eigentlichen Dilatometers angebracht. An dem einen Träger war feststell- und verschiebbar eine Messingmuffe *M* befestigt, in die ein 340 mm langes Quarzrohr *Q* mit einem Bleiglätte-Glycerin-Gemisch gasdicht eingekittet war. Das Quarzrohr war am unteren Ende kugelig abgeschmolzen und mit einer erbsengroßen Warze versehen, die als Widerlager für den Probestab diente. Der Versuchsstab *V*, der meistens einen Durchmesser von 4 mm hatte und 80 bis 100 mm lang war, war in einem Kupferthermostaten *K* gelagert, der gerade in das Quarzrohr paßte und in den zwei Aussparungen für das Thermoelement *A* und die Wasserstoffzuleitung *W* eingefräst waren. Die Bohrung des Thermostaten war so weit, daß der Probestab sich möglichst reibungslos ausdehnen konnte. Die Längenveränderung des Stabes wurde auf das eigentliche Meßgerät durch einen 3 mm starken Quarzstab *T* übertragen, der einerseits im Kupferthermostaten *K* und andererseits in der Muffe *M* gelagert war. Das Meßgerät war durch einen Schlitten *J* beweglich auf den zweiten Träger montiert. Die Bewegung des Schlittens erfolgte durch eine Mikrometerschraube *B* ohne Bügel; der Gegendruck auf den Schlitten wurde durch zwei Federn erzeugt. Als Meßgerät erwies sich das von den Fortunawerken, Cannstatt, hergestellte Hirth-Minimeter *H* als das geeignetste. Es gestattete, die Längenveränderungen auf 0,001 mm genau abzulesen und 0,0001 mm noch zu schätzen. Der Druck, den der Probestab bei der Ausdehnung überwinden mußte, war durch Auswechseln der Federn gegen schwächere auf 20 g herabgesetzt worden. Die Erhitzung des Probestabs erfolgte durch einen fahrbaren Ofen *O*, in den das Quarzrohr genau paßte. Der Ofen bestand aus einem mit einer 25 mm-Bohrung versehenen, 60 mm starken Kupferstück *U*, um das, durch Glimmer isoliert, ein Chromnickelheizband *C* gewickelt war. Der Zwischenraum zwischen diesem Kupferblock und dem Ofengehäuse war durch Schlackenwolle ausgefüllt. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Silber-Konstantan-Thermoelement A, von dem nur die Einführung in das Quarzrohr gezeichnet ist. Der Meßbereich des Minimeters betrug 0,2 mm. War die Längenänderung des Versuchsstabs noch größer, so mußte durch Drehen des Mikrometers um 150° die Skala des Minimeters wieder auf seinen Nullpunkt zurückgebracht werden. Diese Umstellung kann natürlich die Ursache zu Fehlerquellen werden. Die Erhitzung des Probestabs wurde so geleitet, daß seine Temperatur in zwei Minuten um 1° anstieg. Nach jedem Anstieg von 5° wurde der Ausschlag des Minimeters abgelesen. Die Längenänderung für 5° überschritt nie 0,01 mm; wenn die Umstellung also in 15 Sekunden erfolgte, so entsprach die inzwischen stattgefundene Ausdehnung 0,001 mm. In der Apparatur war sonst als einzige Fehlerquelle die Ausdehnung des Quarzes zu berücksichtigen. Diese kompensiert sich bis auf die Länge des Probestabes von 80 mm, da ja das Quarzrohr und der Quarzstab in allen ihren Teilen sonst dieselbe Temperatur haben. Bei Erhitzung um 100° dehnt sich das Quarzstück von 80 mm um 0,004 mm aus[1]). Um also die absoluten Werte der Längenänderung des Versuchsstabes zu erhalten, muß man pro 5° 0,0002 mm von der gemessenen abziehen. Unter Benützung dieser Korrektur wurden zur Kontrolle die linearen Ausdehnungskoeffizienten von reinem Magnesium und Zinn bestimmt und mit den Daten der physikalisch-technischen Reichsanstalt verglichen. Folgende Resultate wurden erhalten:

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 1229 (1923).

Digitized by Google

Tabelle 4.

Längenzunahme dl für $l_0 = 100$ mm in mm $\times 10^{-8}$.

t°	2%	t°	3%	4%	5%	6%	7%	20%	50%	70%	80%	t°	82%	83%	85%	86%	88%	90%	92%	94%
40	106,5	40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	40	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100	268,2	100	163,0	168,2	169,3	172,2	174,1	176,8	181,5	188,9	191,9	100	195,7	199,2	190,2	180,5	168,2	144,1	165,8	139,5
105	281,9	240	8,3	—	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	240	0,2	0,0	0,0	—	—	—	—	—
110	295,7	245	22,2	—	—	—	—	15,2	15,3	15,9	16,5	245	—	16,4	—	—	—	—	—	—
115	310,0	250	33,6	0,5	0,0	0,2	0,0	30,0	30,5	31,4	32,2	250	32,5	33,4	32,0	—	—	—	—	—
120	324,0	255	46,7	14,2	13,9	14,5	—	45,0	45,1	47,2	47,8	255	49,1	50,2	47,6	—	—	—	—	—
125	337,8	260	60,8	28,1	28,0	28,9	28,8	60,1	60,5	63,0	64,0	260	65,0	66,0	63,5	—	—	—	—	—
130	351,0	265	74,7	42,3	41,9	43,0	43,1	73,9	75,0	78,2	80,1	265	81,8	82,9	79,9	—	—	—	—	—
135	364,9	270	88,4	56,2	55,9	57,2	57,3	86,2	85,9	94,2	95,5	270	98,0	93,2	—	—	—	—	—	—
140	378,1	275	102,1	68,0	70,0	70,2	71,8	100,6	100,0	107,1	106,2	275	111,3	111,8	111,8	—	—	—	—	—
145	392,0	280	116,1	82,1	82,1	84,8	86,1	115,5	116,0	123,2	122,8	280	128,9	129,7	—	—	—	—	—	0,0
150	404,8	285	130,0	96,0	96,4	99,1	97,9	—	131,9	139,1	—	285	145,2	148,5	144,3	—	—	—	—	11,7
155	419,0	290	—	109,5	110,4	114,3	112,5	145,7	147,9	—	155,1	290	161,6	167,0	—	—	—	—	—	—
160	—	295	158,0	120,6	124,8	128,8	127,1	—	—	170,9	—	295	178,7	185,5	176,3	—	—	—	—	35,0
165	446,6	300	172,0	134,3	139,3	143,9	—	175,4	179,2	—	188,0	300	195,0	204,3	—	0,0	0,0	0,0	0,0	—
170	459,5	305	—	148,8	153,5	158,8	156,6	190,2	—	202,8	—	305	211,2	223,2	209,2	—	—	—	14,7	57,8
175	473,7	310	199,8	163,0	168,1	173,4	171,6	205,7	209,9	—	220,4	310	227,9	241,8	—	30,2	28,4	25,0	—	—
180	—	315	214,0	—	182,2	188,1	186,6	219,8	—	234,8	—	315	233,1	261,2	—	—	—	—	42,3	81,3
185	501,2	320	227,9	191,8	192,7	203,0	200,9	235,5	241,4	—	253,3	320	253,1	279,0	258,0	60,9	56,4	49,0	—	—
190	—	325	—	206,3	207,8	217,2	—	250,0	256,8	267,0	—	325	273,2	298,3	—	76,1	—	—	70,1	104,5
195	—	330	256,0	221,0	222,9	232,4	230,6	265,8	272,0	—	286,7	330	292,9	317,4	290,8	91,8	84,7	73,2	—	—
200	541,9	335	—	235,2	237,8	247,1	245,2	280,3	287,2	299,5	303,1	335	313,3	336,1	—	106,8	98,9	—	98,0	127,8
—	—	340	—	250,0	252,9	254,7	260,0	294,8	302,6	314,9	320,0	340	—	355,4	322,2	122,3	103,2	97,2	—	139,3
—	—	345	—	264,9	—	269,8	274,8	298,0	304,9	320,0	327,2	345	353,0	—	338,2	138,0	127,8	—	126,9	151,1
—	—	350	—	280,2	282,3	286,8	290,3	300,1	301,4	—	—	350	—	394,9	354,3	—	142,4	121,9	—	162,5
—	—	355	—	294,3	—	303,5	293,9	—	—	—	—	355	392,6	—	370,4	168,4	157,0	134,3	155,0	174,6
—	—	360	—	294,2	313,3	319,7	298,0	—	—	—	—	360	413,2	435,2	386,5	183,9	161,2	146,3	168,2	187,3
—	—	365	—	—	328,2	336,0	301,8	—	—	—	—	365	433,1	—	—	199,3	185,8	158,8	181,8	199,1
—	—	370	—	—	—	341,0	—	—	—	—	—	370	453,3	477,0	419,0	214,2	200,4	171,2	195,5	211,2
—	—	375	—	—	358,5	353,6	—	—	—	—	—	375	473,3	—	—	228,0	211,6	180,4	207,6	215,1
—	—	380	—	—	373,9	366,1	—	—	—	—	—	380	494,0	517,4	451,4	243,1	215,6	192,8	221,6	—
—	—	385	—	—	390,0	378,8	—	—	—	—	—	385	513,8	—	—	252,1	240,0	205,3	235,9	—
—	—	390	—	—	405,7	—	—	—	—	—	—	390	534,5	558,9	—	266,2	155,1	218,0	250,4	—
—	—	395	—	—	421,4	—	—	—	—	—	—	395	555,0	—	500,0	276,6	261,8	223,2	255,8	—
—	—	400	—	—	437,3	—	—	—	—	—	—	400	575,0	598,5	—	285,4	267,8	198,0	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	405	594,9	—	533,1	288,7	259,4	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	410	615,6	639,8	—	363,1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	415	636,0	660,3	565,1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	420	656,7	680,2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	425	666,1	699,8	587,0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	430	682,5	720,5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	435	698,7	741,2	620,9	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	440	713,9	754,0	637,8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	445	729,6	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Man ging aus von einem Versuchsstab aus Magnesium, der bei 15° die Länge von 79,000 mm und bei 0° von 78,970 mm hatte. Die Länge bei 100° betrug 79,204 mm, bei 300° 79,645 mm und bei 500° 80,105 mm. Nach der Formel

$$\alpha_{0,t} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt}$$

wurde gefunden für

$$\alpha_{0,100} = 258{,}2 \times 10^{-7} (260 \times 10^{-7}),$$
$$\alpha_{0,300} = 276{,}5 \times 10^{-7} (279 \times 10^{-7}),$$
$$\alpha_{0,500} = 280{,}0 \times 10^{-7} (298 \times 10^{-7}).$$

Die eingeklammerten Werte sind die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angegebenen[1]). Um auch den Ausdehnungskoeffizienten eines weichen Metalles zu untersuchen, wurde noch als reines Metall Zinn gewählt. Es wurde gefunden für

$$\alpha_{0,100} = 268{,}4 \times 10^{-7} (270{,}3 \times 10^{-7})\ ^{2}).$$

Es stimmen also die von uns und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gemessenen Werte befriedigend überein.

Um auch noch zu prüfen, wie weit das Dilatometer auf polymorphe Umwandlungen der Metalle anspricht, wurde die Ausdehnungskurve des reinen Nickels aufgenommen. Diese ist in Fig. 8 wiedergegeben. In der Figur ist auf der Ordinate die Ausdehnung in $mm \cdot 10^{-2}$ pro 1 m, auf der Abszisse die Temperatur aufgetragen.

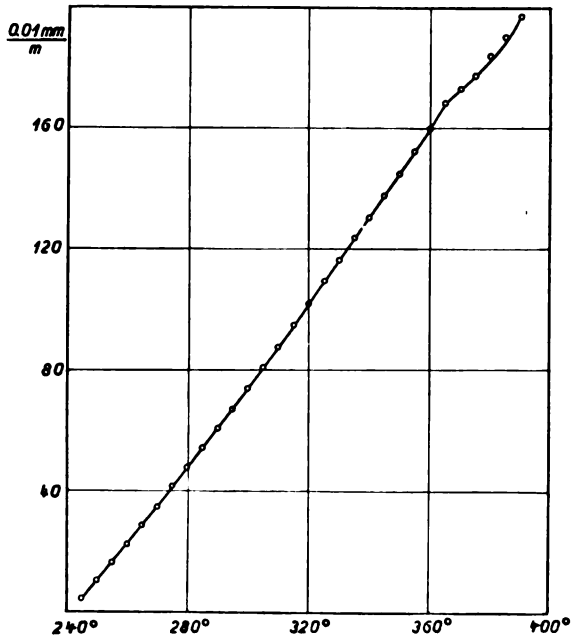


Fig. 8.

Man sieht, daß der bei 365° liegende Umwandlungspunkt auf der Ausdehnungskurve sehr deutlich zum Ausdruck kommt.

[1]) Scheel, Ztschr. Physik **5**, 167 (1921).
[2]) Grüneisen, Ann. d. Physik IV, **33**, 33 (1910).

Die für die Messung der thermischen Ausdehnung der MgZn-Legierungen benützten Probestäbe wurden in derselben Weise hergestellt und thermisch vorbehandelt wie die Stäbe für die Leitfähigkeitsmessungen. Sie waren 80 mm lang und hatten einen Durchmesser von 6 mm. Bei den Messungen wurde eine Erhitzungsgeschwindigkeit von 0,5° pro Minute nach Möglichkeit innegehalten. Die Skala des Minimeters wurde, sobald 40° erreicht waren, auf 0,0 mit Hilfe der Mikrometerschraube *B* eingestellt. Bei 100° wurde die nächste Ablesung gemacht. Vor der Messung wurde die Länge des Stabes mit einem Mikrometer auf 0,01 mm genau bestimmt. Mit den eigentlichen Messungen wurde im allgemeinen erst bei 240° begonnen, da unterhalb dieser Temperatur keine Umwandlungen zu erwarten waren. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

In der Tabelle findet man für die Temperaturen in Abständen von 5° die Längenzunahme für 100 mm Anfangslänge in $mm \cdot 10^{-3}$ angegeben. Zeichnet man die Versuchsergebnisse der Tabelle 4 in der Weise in ein rechtwinkliges Koordinatensystem, daß als Ordinaten die Längenänderungen pro 100 mm Ausgangslänge in $mm \cdot 10^{-3}$, als Abszissen die Temperaturen aufgetragen werden, so erhält man Kurven, die an den Punkten Unstetigkeiten zeigen, an denen in der Legierung eine Umwandlung erfolgt. Bei den Versuchen der Tabelle 4 wurden vier verschiedene Kurventypen beobachtet, die in Fig. 9 nach den Originalmessungen reproduziert sind.

Den einzelnen Kurven in der Fig. 9 sind die Anfangs- und Endtemperaturen der Messungen beigeschrieben. Die Länge eines Quadrats entspricht auf der Abszisse einer Temperaturdifferenz von 25°. Der Kurventypus I einer Legierung mit 2 Gew.-% Zn zeigt den normalen Verlauf der Ausdehnung einer Legierung, die während des ganzen Temperaturintervalls der Messungen keinerlei Umwandlungen durchmacht. Die Ausdehnung verläuft, wenn man kurze Temperaturintervalle ins Auge faßt, linear, und der dem quadratischen Glied des Ausdehnungskoeffizienten entsprechende stärkere Anstieg tritt erst hervor, wenn Anfangs- und Endtemperatur sich um mehr als 100° unterscheiden. Kurven vom Typus I wurden beim reinen Mg, bei der Verbindung $Mg\,Zn_2$ und beim reinen Zn und außerdem bei der Legierung mit 2% Zn, die im Temperaturintervall der Messungen keine Umwandlung zeigte, beobachtet.

Der Kurventypus II trat bei den Legierungen mit 3, 4, 5, 6, 82 und 83 Gewichts-% Zn auf. In der Fig. 9 ist die Kurve für die Legierung mit 6% gezeichnet. Sie zeigt einen schwachen Knick bei Punkt *a* und 270°, der der Umwandlungshorizontalen *NO* (Fig. 5) entspricht, einen stärkeren Knick beim Punkt *b* und 335° beim Durchschreiten der Linie *NG* und beim Punkt *c* und

Digitized by Google

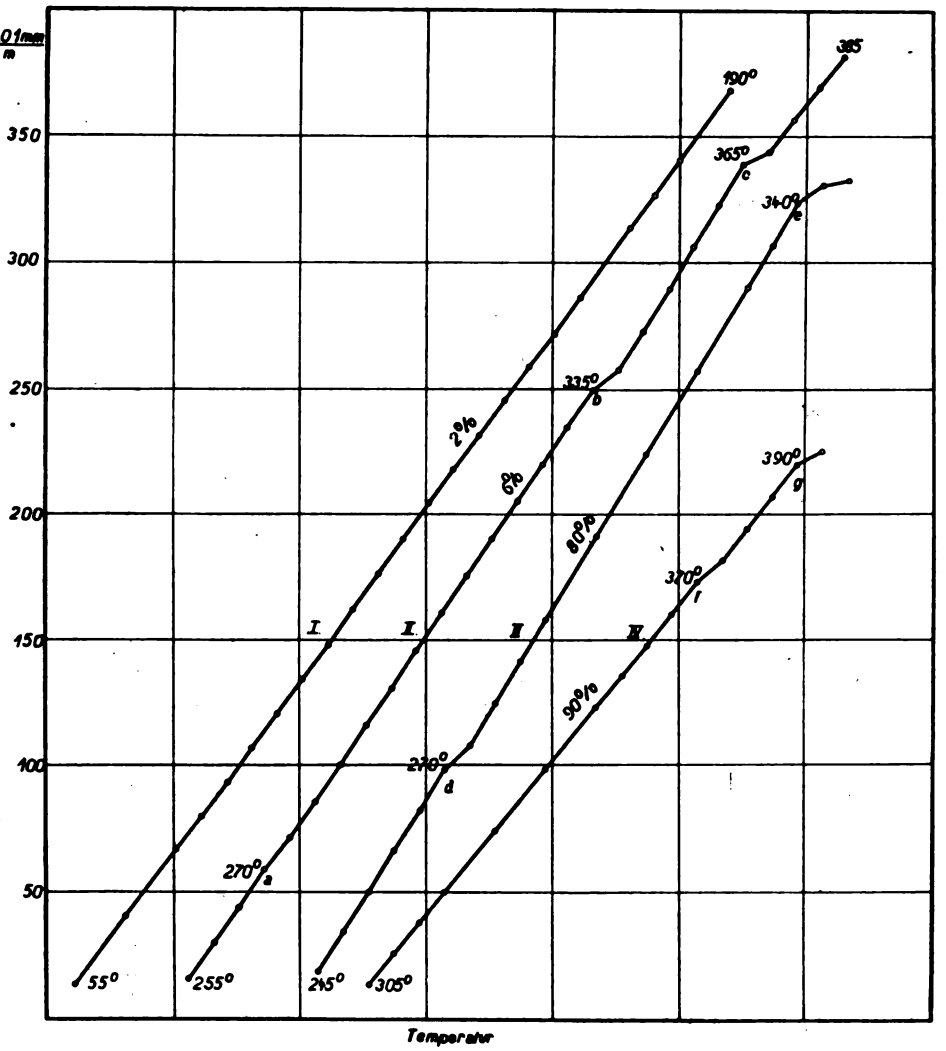


Fig. 9.

365° einen dritten Knick beim Durchschreiten der Soliduslinie *AG*. Die Temperaturen dieser Knicke fallen mit den bei den Leitfähigkeitsmessungen beobachteten praktisch zusammen, und man sieht, wie scharf auf dilatometrischem Wege die Grenzen des homogenen Mischkristallgebietes festgelegt werden können. Da die Ausdehnungsmessungen immer nur bis zu einer Temperatur von 500° durchgeführt wurden, so wurden bei den Legierungen von 3 und 4% Zn die oberen Knicke, die der Soliduslinie entsprechen, nicht mehr beobachtet, da sie über 500° liegen. Wie schon erwähnt, wurde derselbe Kurventypus beobachtet in dem Konzentrationsgebiet zwischen *H* und *O* (Fig. 5). Hier wurde bei der Legierung mit 82 Gew.-% Zn nur auf dilatometrischem Wege der mit • bezeichnete Punkt auf der Linie *HO* beobachtet und bei derselben Konzentration in der Nähe der Soliduslinie ein weiterer Punkt. Die dem Punkte *O* entsprechende Legierung zeigte eine Unstetigkeit bei *O* und eine solche auf der Soliduskurve, die wieder in Fig. 5 durch • angedeutet ist. Der Kurventypus III wurde gemessen bei Legierungen mit 7, 20, 50, 70 und 80 Gew.-% Zn. Diese Legierungen zeigen, wie es das Diagramm verlangt, einen Knick beim Punkt *b* und 270°, der beim Durchschreiten der Horizontalen *NO* (Fig. 5) auftritt und ein Flacherwerden der Dilatometerkurven beim Punkt *e* und 340°, entsprechend der Tatsache, daß hier die eutektische Temperatur erreicht wird und der Beginn des Schmelzens auf der Ausdehnungskurve zum Ausdruck kommt. Endlich ist noch der Kurventypus IV zu erwähnen, der bei den Legierungen mit 88, 90 und 92 Gew.-% Zink auftrat. Hier wurden beim Punkt *f* und 370° die Umwandlungshorizontale *lm* (Fig. 5) durchschritten und bei Punkt *g* und 390° die Linie *JK* der beginnenden Schmelzung erreicht. Es wurde auch noch die Ausdehnung eines Stabes mit 94 Gew.-% Zn untersucht, dessen Konzentration also im Diagramm zwischen *M* und *E* liegt. Hier verlief die Ausdehnungskurve vollkommen stetig; sie bog beim Erreichen der eutektischen Horizontalen in ähnlicher Weise ab wie III beim Punkt *e*.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Tabelle 4 in folgender Weise ausgewertet: in der ersten Spalte ist die Zusammensetzung der Legierungen angegeben, in der zweiten Spalte der 10^6fache Wert des Ausdehnungskoeffizienten für das Temperaturintervall von 40 bis 100°, in der dritten Spalte dieselbe Größe für das Intervall von 240 bis 300°, in der vierten Spalte die Temperaturen, bei denen dilatrometrisch die Umwandlungshorizontale *NO* und *lm* (Fig. 5) gefunden wurde, in der fünften Spalte die dilatometrisch gefundenen peritektischen, in der sechsten die eutektischen Temperaturen und in der siebenten und achten Spalte die Temperaturen der oberen und unteren Mischkristallgrenzen.

Digitized by Google

Tabelle 5.

Gew.-% Zn	$\alpha_{40,100} \cdot 10^6$	$\alpha_{240,300} \cdot 10^6$	Umwandlungspunkt	Peritektikum	Eutektik	Mischkristallgrenze obere	Mischkristallgrenze untere
0	25,89	26,95	—	—	—	—	—
2	26,95	—	—	—	—	—	—
3	27,17	27,29	—	—	—	—	245
4	28,03	27,17	270	—	—	—	290
5	28,21	28,02	270	—	—	405	315
6	28,69	28,90	270	—	—	365	335
7	29,01	28,60	270	—	340	—	—
20	29,48	29,20	270	—	340	—	—
50	30,26	29,85	270	—	340	—	—
70	31,49	31,15	270	—	340	—	—
80	32,00	31,29	270	—	340	—	—
82	32,63	32,50	270	—	—	425	310
83	33,21	34,05	—	—	—	475	265
85	31,70	32,13	—	—	—	—	—
86	30,08	30,65	—	390	—	—	380
88	28,04	26,85	370	390	—	—	—
90	24,02	24,38	370	390	—	—	—
92	27,64	28,03	370	390	—	—	—
94	23,25	23,22	—	—	370	—	—
100	17,11	17,41	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Temperatur der Umwandlungshorizontalen *NO* immer bei 270°, jene der Horizontalen *lm* immer bei 370°, das Peritektikum *JK* bei 390° und das Eutektikum *E* bei 370° gefunden wurde. Die Temperaturen, bei denen die Mischkristallgrenzen durchschritten wurden, liegen auf den durch Leitfähigkeitmessungen festgestellten Linien. Wie man sieht, bildet die Untersuchung der thermischen Ausdehnung für die Feststellung von Konstitutionsänderungen im festen Zustand eine ausgezeichnete Kontrolle der Leitfähigkeitsmessungen. Aus diesem Grunde sind auch von A. Schulze in neuerer Zeit systematische Messungen der thermischen Ausdehnung von Legierungspaaren ausgeführt[1]). In Fig. 10 sind die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 40 und 100° sowie zwischen 240 und 300° in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen graphisch dargestellt. Der Ordinatenmaßstab links gilt für die Kurve 40, 100°, jener rechts für die Kurve 240, 300°.

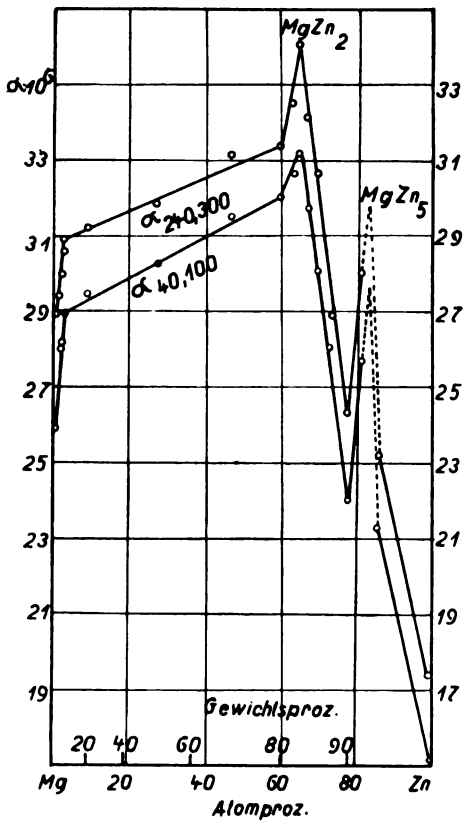


Fig. 10.

Der Kurvenverlauf zeigt, daß im Mischkristallgebiet auf der Seite des Magnesiums mit wachsendem Zinkgehalt der Mischkristalle der Ausdehnungskoeffizient stark ansteigt, dann im Gebiet zwischen *G* und *H* (Fig. 5) wesentlich flacher und praktisch geradlinig verläuft, um in der Nähe der Verbindung $MgZn_2$ wieder stark anzusteigen und jenseits der Verbindung wieder steil abzufallen und dann wieder in der Nähe der Verbindung $MgZn_5$ mit einem scharfen Knick nach oben zu verlaufen und jenseits der Verbindung $MgZn_5$ bis zum reinen Zink abzufallen. Die Ausdehnungskoeffizienten der Verbindungen $MgZn_2$ und $MgZn_5$ konnten wegen der Brüchigkeit der Legierungen nicht ermittelt werden. Das erste, der Verbindung $MgZn_2$ entsprechende Maximum der Kurve wurde daher bei einer Zinkkonzentration von 83 Gew.-% , die noch gemessen werden konnte, eingezeichnet, während die Kurve bei der Zusammensetzung $MgZn_5$ gestrichelt wurde. Auch ist die Zahl der Messungen auf der Zinkseite zu gering, um den genauen Kurvenverlauf angeben zu können. Das jedoch läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß bei den Konzentrationen der beiden Verbindungen eine ausgeprägte Spitze der Kurve auftritt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Schulze, der bei den Legierungen der Eisenmetalle bei solchen Konzentrationen, bei denen intermediäre Kristallarten auftraten, jedesmal eine Spitze gefunden hat. Besonders interessant ist, daß auch bei den Mg-Zn-Legierungen, ebenso wie bei den Systemen Fe-Al und Fe-Mn, sich die Mischkristallbildung auf der Magnesiumseite in einem starken Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten mit wachsendem Zinkgehalt der Mischkristalle auswirkt.

4. Die Härte der MgZn-Legierungen.

Da sich bei der mechanischen Bearbeitung herausstellte, daß solche Legierungen, deren Konzentration in der Nähe der reinen Verbindungen lagen, von sehr großer Härte sind, wurde noch

[1]) A. Schulze, Phys. Zeitschr. **28**, 669 (1927), Zeitschr. f. techn. Phys, **9**, 338 (1928).

Digitized by Google

eine systematische Messungsreihe über die Härte der Legierungen ausgeführt. Die Legierungsproben wurden in einem Tiegel eingeschmolzen, nach dem Erstarren die Oberfläche der Reguli eben geschliffen, dann die Legierung 1 Tag bei 300° getempert und im Verlauf von 2 Tagen auf Zimmertemperatur langsam abgekühlt. Es wurde die Brinellhärte gemessen, und zwar wurde der Durchmesser der eindringenden Stahlkugel zu 2,5 mm, die Belastung zu 187,5 kg und die Zeit zu 60 Sekunden gewählt. Der Durchmesser des Kugeleindruckes wurde mit Hilfe eines Mikroskopes, das 50fach vergrößerte, ausgemessen und die Brinellsche Härtezahl H_B nach der Formel:

$$H_B = \frac{P}{\frac{\pi D^2}{2} - \frac{\pi D}{2}\sqrt{D^2 - d^2}}$$

berechnet. In dieser Formel bedeutet D = 2,5 mm den Kugeldurchmesser, d den Durchmesser des Eindruckes in mm und P = 187,5 kg die Last. In der Tabelle 6 ist der Mittelwert der gemessenen Brinellhärten der Legierungen angegeben.

Es wurde jedesmal an drei verschiedenen Stellen eines Probestückes der Eindruck gemessen, wobei die maximalen Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen $\pm 1\,\%$ betrugen. In Fig. 11 sind die Härtezahlen in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen eingetragen. Auch hier tritt eine deutliche Parallelität der Härtekurven mit dem Zustandsdiagramm zutage. Ausgehend vom reinen Magnesium steigt die Kurve bis zur Mischkristallgrenze zunächst steil an, verläuft dann flacher, und die Härte nimmt stetig zu bis zu einer Konzentration von 80 Gew.-% Zn, entsprechend dem Punkt *H* (Fig. 5).

Nach Überschreiten von 80 % Zn nimmt die Härte sehr stark ab. Sie zeigt bei der Konzentration der Verbindung $MgZn_2$ ein ausgesprochenes Minimum, steigt dann wieder steil an bis zur Konzentration des Punktes *J* (Fig. 5), der der Mischkristallgrenze auf der Zinkseite entspricht, und nimmt dann weniger stark zu bis zur Konzentration des Punktes *m*. Nun wiederholt sich der Verlauf der Kurve in derselben Weise wie bei der Verbindung $MgZn_2$, indem auch die Verbindung $MgZn_5$ ein Minimum der Härte zeigt, und die auf beiden Seiten der Verbindung liegenden Konzentrationen der Mischkristalle *m* und *l* ein Maximum. Von dem Maximum der Konzentration *l* sinkt dann die Härte geradlinig bis zur Konzentration des reinen Zinks.

5. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

Durch die vorliegenden Versuche wurde das nach der thermischen Methode von Chadwick aufgestellte Zustandsdiagramm der MgZn-Legierungen in allen seinen wesentlichen Punkten bestätigt. Neu gefunden wurden die beiden Umwandlungshorizontalen *NO* und *lm*. Die einfachste Annahme über den Vorgang, der auf diesen beiden Horizontalen sich vollzieht, wäre die, daß die Verbindung $MgZn_2$ eine polymorphe Umwandlung erleidet, die in ihren Mischkristallen der Konzentration *O* bei der Temperatur der Horizontalen *NO* und in Mischkristallen der Konzentration *l* bei der Temperatur der Horizontalen *lm* (Fig. 5) verliefe. Wenn diese Annahme zuträfe, dann müßte bei der Konzentration der reinen Verbindung $MgZn_2$ sowie bei ihren homogenen Mischkristallen zwischen der Konzentration *O* und *l* die Umwandlung ebenfalls auftreten und die Änderung der Umwandlungstemperatur mit der Konzentration durch eine zwischen *O* und *l* verlaufende Linie angedeutet sein. In dem Diagramm von Chadwick (Fig. 1) ist in diesem Gebiet eine gestrichelte

Tabelle 6.

Gew.-% Zn ..	0	5	7	30	50	70	79	81	83	84
H_B 2,5/187,5 Brinellhärte .	42,3	54,8	58,2	70 5	87,8	119,0	147,3	129,0	104,6	90.3
Gew.-% Zn ..	86	89	91	92	93	94	96	98	100	%
Brinellhärte .	124,8	140,0	147,9	135,7	107,0	160,7	124,3	73,0	28,3	kg/mm²

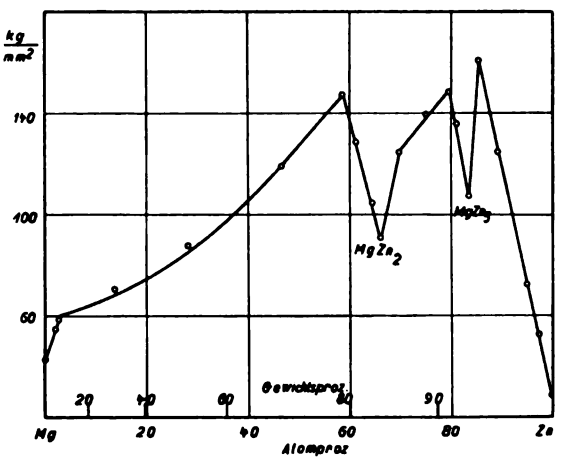


Fig. 11.

Digitized by Google

Linie angegeben, bei deren Temperatur er metallographisch das Eintreten einer Kornverfeinerung der Kristalle beobachtet hat. Bei unseren Versuchen konnte weder nach der Leitfähigkeitsmethode noch bei den dilatometrischen Untersuchungen ein Effekt in diesem Gebiet beobachtet werden, so daß auf Grund unserer Experimentalergebnisse die Annahme näher liegt, daß auf der Horizontalen *lm* eine polymorphe Umwandlung der Verbindung $MgZn_5$, auf der Horinzontalen *NO* die Bildung einer neuen Verbindung unbekannter Zusammensetzung stattfindet. Diese Annahme wird unterstützt durch orientierende Messung der Röntgenstruktur, die im hiesigen Röntgeninstitut Herr Prof. Dr. Glocker und Herr Privatdozent Dr. Dehlinger auszuführen die große Freundlichkeit hatten. Durch diese Untersuchungen, über die Herr Dr. Dehlinger noch an anderer Stelle berichten wird, wurde festgestellt, daß die Verbindung $MgZn_2$, nachdem sie über 550° getempert und dann im Eiswasser abgeschreckt war, dieselben Strukturlinien zeigte, wie wenn sie 4 Wochen lang bei 240° getempert und dann langsam abgekühlt war.

Das beweist, daß die reine Verbindung $MgZn_2$ zwischen ihrem Erstarrungspunkt und 240° keine polymorphe Umwandlung erleidet.

Andererseits wurden Legierungen mit 30 und 70 Gew.-% Zn vier Wochen bei 300 und bei 240°, also oberhalb und unterhalb der Umwandlungshorizontalen *NO*, getempert und in Eiswasser abgeschreckt. Die bei 300° getemperten Proben zeigten außer den Linien der Komponenten die Strukturlinien der Verbindung $MgZn_2$, die auch bei der reinen Verbindung gefunden wurden. Hingegen traten bei den bei 240° getemperten Proben neue Strukturlinien auf, die nicht dem Gitter des Zinks, des Magnesiums und der Verbindung $MgZn_2$ zugehören und durch eine neue bei der Temperatur der Horizontalen *NO* aus den Mischkristallen *N* und *O* sich bildende Kristallart unbekannter Zusammensetzung veranlaßt werden[1]). Es wird also durch die Röntgenstrukturanalyse der aus den übrigen Messungen gezogene Schluß, daß die Legierungen zwischen *N* und *O* bei 270° eine Umwandlung erleiden, bestätigt. Wie die neue Kristallart zusammengesetzt ist, kann noch nicht gesagt werden. Über den auf der Horizontalen *lm* verlaufenden Vorgang liegen noch keine Röntgenuntersuchungen vor, so daß die einfachste Annahme hier zunächst die ist, daß die Verbindung $MgZn_5$ eine polymorphe Umwandlung erleidet.

Um schließlich noch einen Vergleich der nach den verschiedenen Methoden gefundenen Temperaturen der eutektischen, peritektischen und Umwandlungshorizontalen zu haben, wurde die folgende Zusammenstellung gemacht:

	Chadwick thermisch	eigene Messungen Leitfähigkeit	eigene Messungen dilatometrisch
Eutektische Horizontale *GH*	341 ± 2°	332 ± 1°	340°
Umwandlungshorizontale *ON*	—	260 ± 10°	270°
Umwandlungshorizontale *lm*	—	373 ± 2°	370°
Peritektische Horizontale *IK*	383 ± 2°	389 ± 3°	390°
Eutektische Horizontale *LM*	360 ± 2°	371°	370°

Es stimmen also die Ergebnisse im Rahmen der Messungsfehler überein.

Das für die vorstehenden Versuche benutzte, sehr reine Magnesium wurde von der „I. G. Farbenindustrie, Aktiengesellschaft, Bitterfeld", die Meßapparatur für die Widerstandsbestimmungen von der „Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart" und die Universalprüfmaschine zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Legierungen von der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft" zur Verfügung gestellt. Für diese vielseitige Förderung erlauben wir uns, allen beteiligten Stellen auch an dieser Stelle verbindlichst zu danken.

Stuttgart, Anfang März 1929.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung dieser Arbeit hat W. Hume-Rothery auf der Hauptversammlung des Institute of Metals am 13.—14. März 1929 in London über eine neue metallographische Untersuchung des Systems Magnesium-Zink berichtet, nach der bei den Legierungen mit mehr als 33,3 Atomprozenten Magnesium im festen Zustand eine neue Kristallart auftritt, der er die Formel MgZn zuschreibt. Hierdurch werden unsere Ergebnisse bestätigt. (Nach Metallwirtschaft 8, 304 (1929)).

(Eingegangen 11. März 1929.)

ÜBER DIE LÖSLICHKEIT VON AMMONBICARBONAT IN WASSER BIS ZUM SCHMELZPUNKT.

Vortrag, gehalten bei der Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten am 8. Februar 1929.

Von *Ernst Jänecke*, Heidelberg.

Über das System: H_2O-Ammonbicarbonat liegen verschiedene Untersuchungen vor, die aber richtige Werte nur bei niedrigen Temperaturen ergeben haben. Der Grund hierfür liegt darin, daß die übliche Methode der Löslichkeitsbestimmungen von Salzen versagt, wenn hierbei derartig leicht zersetzliche Salze wie Ammonbicarbonat benutzt werden. Aus diesem Grunde wurde für die Bestimmung der Löslichkeit, nicht nur für die Löslichkeitsbestimmung des Ammonbicarbonats, sondern für die Löslichkeitsbestimmung des ganzen Systems $H_2O—CO_2—NH_3$, worüber später

Digitized by Google

berichtet werden soll, eine andere Untersuchungsmethode gewählt, die es erst erlaubte, einen vollkommenen Überblick zu bekommen.

Die Methoden der Löslichkeitsbestimmung.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wird für gewöhnlich bei konstanter Temperatur ein Salz im Überschuß solange mit Wasser geschüttelt, bis es nicht mehr von demselben aufgenommen wird. Die erhaltene Lösung wird alsdann analysiert. Beim Ammonbicarbonat ist diese Methode deswegen nicht anwendbar, weil der Dampf, der mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht ist, nicht einfach Wasserdampf ist und auch nicht die beiden Gase CO_2 und NH_3 im Mol.-Verhältnis des Bikarbonats enthält. Er enthält verhältnismäßig mehr CO_2. Die Folge davon ist, daß bei der Untersuchung der Löslichkeit, wobei ein Teil der Lösung verdampfen kann, die Lösung zwar Bicarbonat als Bodenkörper hat, aber selbst nicht Ammoniak und Kohlensäure im Verhältnis des Bicarbonats enthält, sondern mehr Ammoniak. Man erhält also bestenfalls, wenn es wirklich gelingt, die Mutterlauge, ohne daß sie sich durch Verdunsten noch weiter verändert, vom Bodenkörper zu trennen, Angaben der Löslichkeit bezogen auf anders zusammengesetzte Lösungen.

Die benutzte Methode der Löslichkeitsbestimmung: Um die Schwierigkeiten der geschilderten Löslichkeitsbestimmung zu vermeiden, wurden zwei Methoden verwandt, eine für Temperaturen bis etwa 60°, die andere für solche darüber hinaus bis zum Schmelzpunkt. In beiden Fällen wurde nicht die Sättigung bei konstanter Temperatur fertiggestellt, sondern es wurde von konstant zusammengesetzten Wasser-Bicarbonat-Gemischen ausgegangen und die Temperaturen bestimmt, bei denen vollständige Lösung eintrat. Bei beiden Methoden wurden die Versuche in geschlossenen Gefäßen durchgeführt, um ein Entweichen von Dampf und damit eine Veränderung der Lösung zu vermeiden. Bei niederen Temperaturen wurden dickwandige weitere Röhrchen mit angeschmolzenen dünneren Röhrchen verwendet. Sie hatten einen Durchmesser von kleinen Reagensgläschen, eine Länge von etwa 3 cm und wurde möglichst weitgehend mit dem Gemisch aus Salz und Wasser gefüllt. Alsdann wurden die Röhrchen zugeschmolzen. Eine Serie von mehreren derartigen Röhrchen wurde nun in einen durchsichtigen Thermostaten gebracht und auf einem sich drehenden Rad geschüttelt. Dabei wurde der Thermostat langsam erwärmt und beobachtet, wann vollständige Lösung beim Erwärmen eintrat und wann beim Abkühlen eine Ausscheidung von Salzen sich zeigte. Beide Temperaturen wichen in den meisten Fällen wenig, oft nur zehntel Grade voneinander ab. Beim Erwärmen wurden genau die Temperaturen beobachtet, bei denen noch Spuren von Bodenkörpern deutlich zu sehen waren und bei welchen dieser vollständig verschwunden war. Zwischen beiden Beobachtungszeiten lagen mehrere Minuten, und die Temperaturen wichen dabei nur um Zehntel grade voneinander ab. In manchen Fällen trat beim Abkühlen Unterkühlung oft um 10° und mehr ein, so daß für die Löslichkeitsbestimmung nur die bei der Erwärmung gefundene Temperatur in Frage kam. Auf jeden Fall war die Löslichkeitsbestimmung recht genau. In der Tabelle 1 sind die gefundenen Zahlenwerte vermerkt.

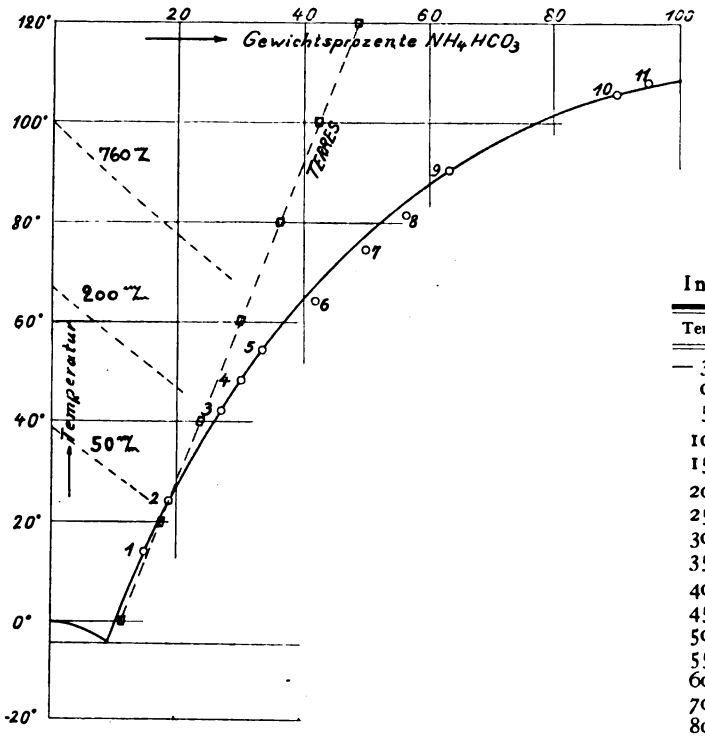
Tabelle 1.
Gefundene Werte.

	Gew.-% NH_4HCO_3	Temperatur
1	15,2	13,7—13,9
2	19,65	24,2—24,4
3	27,6	42,1—42,4
4	30,8	48,3—48,5
5	33,9	54,4—54,6
6	43,2	63,6
7	53,2	74,8
8	56,7	81,2
9	63,1	89,8
10	90,0	105—111
11	95,0	108—111
12	100,0	108

Bei höheren Temperaturen würde bei Anwendung derselben Röhrchen der Druck in den Gefäßen zu weit steigen; deswegen wurde in anderer Art verfahren. Die Gemische wurden in kleine dickwandige Capillaren von etwa 2 mm lichte Weite eingeführt und die Glasröhrchen zugeschmolzen, alsdann wurden sie in einen Metallblock gebracht, der in der Mitte eine Bohrung zeigte und durch einen Schlitz die Beobachtung des Röhrchens erlaubte. Dieser Schlitz war an beiden Seiten durch eine dicke Glasplatte abgeschlossen, wodurch eine etwaige Explosion unschädlich gemacht wurde. Das Röhrchen wurde mit einem Fernrohr beobachtet und von der anderen Seite mit einer Glühlampe beleuchtet. Alsdann wurde der Metallblock elektrisch erwärmt und die Temperatur festgestellt, bei welcher eine Verflüssigung eintrat, ebenso die Temperatur bei welcher beim Abkühlen eine Ausscheidung vor sich ging. Da in diesem Falle nicht geschüttelt wurde, wichen die Temperaturen manchmal um mehrere Temperaturgrade voneinander ab. Auch hier trat beim Abkühlen vielfach Unterkühlung auf. Die Temperatur des Schmelzpunktes vom reinen Ammonbicarbonat wurde auf diese Weise zu $107{,}5 \pm 0{,}5°$ bestimmt. Die Tabelle 1 gibt auch die so gefundenen Zahlen wieder.

Die gefundene Löslichkeitskurve. Die gefundenen Löslichkeitsdaten wurden in der Figur zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß sich die Punkte zwanglos zu einer Löslichkeitskurve vereinigen, die bis zu dem Schmelzpunkt des Ammonbicarbonats geht. Eingefügt ist noch der eutektische Punkt, welcher in einer entsprechenden Mischung bei $-3{,}9°$ gefunden wurde. Die Figur gibt die Löslichkeit von Ammonbicarbonat ausgedrückt in Gewichtsprozenten wieder. In die Figur sind kürzlich von Terres und Behrens,

Digitized by Google



Löslichkeitskurve von Ammonbicarbonat.
Fig. 1.

und früher von Terres und Weiser[1]) angeblich gefundene Daten, neben den nach obiger Methode angegebenen, eingezeichnet worden. Es zeigt sich, daß bei höheren Temperaturen die Löslichkeitsbestimmung ganz erheblich von den gefundenen abweicht. Die gerade Linie gibt die Angaben von Terres und Behrens[2]) wieder, die von diesen aus Versuchen extrapoliert sind, die unzulänglich sind. Eigentümlicherweise soll die Löslichkeitskurve sich über den von Terres und Behrens bei 106° bestimmten Schmelzpunkt hinaus erstrecken, obwohl Bicarbonat noch als „Bodenkörper" angegeben ist. Es ist schwer verständlich, was Terres und Behrens damit sagen wollen. In Frage käme doch höchstens ein Gleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten, was aber tatsächlich nicht besteht. Die übrigen Angaben der Löslichkeit bei niederen Temperaturen weichen weniger von den gefundenen ab.

In der Figur sind auch noch schätzungsweise Werte der Dampfdrucke für 50 mm, 200 mm und 760 mm angegeben, wie sie sich aus Untersuchungen des ganzen Systems NH_3-CO_2-H_2O extrapolieren lassen. Die Richtung der Kurve zeigt, daß in diesem Fall auf Zusatz von Salz zu Wasser eine Erniedrigung des Siedepunktes eintritt im Gegensatz zu der Erhöhung bei anderen Salzen, die nicht leicht verdampfen. Der Dampfdruck des geschmolzenen Bicarbonats ist beträchtlich. Er liegt zwischen 75 und 78 at.

Zu einer vollständigen Untersuchung der Löslichkeit gehörte auch noch die Angabe der Zusammensetzung des Dampfes für die verschiedenen gesättigten und ungesättigten Lösungen. Hierüber läßt sich bis jetzt so viel sagen, daß der Dampf bei den konzentrierten Lösungen und bei höherer Temperatur an CO_2 stark angereichert ist.

Tabelle 2.
Interpolierte Werte.

Temp.	%		
— 3,90	9,5		
0	10,6	10,6	11,1
5	12,1		
10	13,9	13,7	
15	15,8	15,7	
20	17,8	17,4	17,5
25	19,9		
30	22,1	21,3	
35	24,4		
40	26,8		24,2
45	29,1		Terres
50	31,6		
55	34,1		
60	37,2		30,0
70	44,0	Landolt	
80	52,2		36,2
90	63,0		
100	78,0		42,5
108	100,0		
120			48,6

Die Tabelle 2 enthält die Löslichkeitswerte für verschiedene Temperaturen, wie sie sich aus den gefundenen Zahlen interpolieren lassen. Die Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen mit früher bestimmten Werten ist recht gut. Die letzte Kolumne gibt die von Terres bestimmten Werte.

Fortsetzung des Löslichkeitsbildes über das feste Salz hinaus.

Während bei den Löslichkeitskurven von einfachen Salzen, die sich nicht zersetzen können, nur Bilder zu konstruieren sind, die zwischen dem Wasser und dem Salz liegen, wäre im System Ammonbicarbonat-Wasser eine Fortsetzung über Ammoncarbonat hinaus möglich. Es ergibt sich z. B., wenn Ammonbicarbonat Wasser entzogen wird, die Garbaminsäure NH_2CO_2H. Hierauf wird in einer späteren Mitteilung eingegangen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine genaue Löslichkeitsbestimmung vom Ammonbicarbonat vom kryohydratischen Punkte (— 3,9°) bis zum Schmelzpunkte (107,5°) durchgeführt. Die Ergebnisse früherer Bestimmungen wurden verglichen und auf die falschen Zahlen von Terres hingewiesen. Es wurde eine genaue Tabelle für die Löslichkeit interpoliert. Die Dampfdruckverminderung von Wasser auf Zusatz des Bicarbonates wurde erwähnt.

(Eingegangen 12. März 1929.)

[1]) Ztschr. Elektrochem. **27**, 177—193 (1921).
[2]) Haber, Festschrift der Ztschr. physikal. Chem. **139**, 715 (1928).

Digitized by Google

EINE ALLGEMEINERE FORMULIERUNG DES PHASENGESETZES.

Von *Paul Kubelka.*

Es ist allgemein geläufig, daß die Zahl zwei, die in der Gleichung für das Phasengesetz vorkommt, auf die zwei variabel angenommenen Energiepotentiale, Druck und Temperatur, zurückzuführen ist, daß daher, wenn außer der Wärme- und der Volumenergie noch andere Engeriearten berücksichtigt werden sollen, das Phasengesetz wie folgt geschrieben werden muß:

$$\underset{\text{Freiheiten}}{F} = \underset{\text{Komponenten}}{n} + \underset{\text{Energiearten}}{e} - \underset{\text{Phasen}}{r}$$

In dieser Formulierung ist das Phasengesetz tatsächlich z. B. auf verschiedene capillarchemische Gleichgewichte ohne weiteres anwendbar. Auch den einfachsten Fall eines elektrochemischen Gleichgewichtes, den der Einzelelektrode, erfaßt es:

Eine Kupferplatte tauche in eine wäßrige Kupfersulfat-Lösung.
Es ist $n = 3$ (Cu, SO_4'', H_2O)[1]),
$e = 1$ (elektr. Energie — Druck und Temperatur seien konstant, ihr Einfluß nicht berücksichtigt.)
$r = 2$ (Lösung und feste Cu-Phase), infolgedessen
$F = 3 + 1 - 2 = 2$

Tatsächlich ist das System durch zwei Angaben, z. B. die $Cu^{..}$-Konzentration und den absoluten Wert des elektrischen Potentials einer der beiden Phasen eindeutig definiert. Verfügt man über diesen, indem man etwa die Elektrode erdet, so vermindert sich die Anzahl der Freiheiten um 1, das System wird monovariant und die Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen ist nur abhängig von der Konzentration der Lösung. $\Delta E = f(C_{Cu^{..}})$

Versucht man nun aber, die obige Gleichung auf kompliziertere elektrochemische Gleichgewichte anzuwenden, etwa auf eine offene galvanische Kette, so wird man schnell erkennen, daß die Gleichung versagt. Dies beruht darauf, daß sich eine Kette von einer Einzelelektrode, sowie von den üblichen thermo-piezo-chemischen Gleichgewichten, in einem Punkte prinzipiell unterscheidet: Die räumliche Anordnung ist für den Bestand des Gleichgewichtes von wesentlicher Bedeutung. Man kann bei einer Kette z. B. die beiden Elektroden nicht dauernd in Berührung bringen, ohne daß das System zerstört wird, auch darf man im allgemeinen die in den beiden Elektrodenräumen befindlichen Flüssigkeiten nicht miteinander vermischen.

Im folgenden soll nun eine allgemeinere Formulierung des Phasengesetzes abgeleitet werden, die diesem Moment der räumlichen Anordnung Rechnung trägt. Die Ableitung soll der Einfachheit wegen nicht an Hand eines elektrochemischen Gleichgewichtes, sondern ausgehend von einem analogen piezochemischen System erfolgen.

Man denke sich zwei mit Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen verschiedener Konzentration und verschiedenen Gesamtgasdruckes gefüllte Gaskammern, die durch eine massive Palladiumwand voneinander getrennt sind. Diese Wand sei nur für Wasserstoff, nicht aber für Stickstoff durchlässig. Sobald sich das Diffusionsgleichgewicht für Wasserstoff eingestellt hat, ist der Zustand des Systems — bei konstanter Temperatur — durch die Angabe des Stickstoff-Partialdruckes im Raume 1, des Stickstoffpartialdruckes im Raum 2 und des — in beiden Räumen gleichen — Wasserstoff-Partialdruckes festgelegt. Ebenso kann man das System z. B. durch die beiden Gesamtdrucke und irgendeinen Partialdruck definieren; jedenfalls ist es trivariant. Die Anwendung des normalen Phasengesetzes würde nun Folgendes ergeben:

$n = 2$ (N_2, H_2)[1])
$e = 1$ (Volumenergie — die Temperatur sei konstant)
$r = 2$ (die beiden Gasphasen)[2])

Es würde sich also $2 + 1 - 2 = 1$ Freiheit berechnen. Tatsächlich sind jedoch, wie gezeigt wurde, 3 Freiheiten vorhanden. Die Differenz von 2 ist auf die räumliche Anordnung des Systems zurückzuführen: Das Diaphragma bewirkt einerseits durch seine Stickstoff-Undurchlässigkeit, daß zwei verschiedene, voneinander nicht direkt abhängige N_2-Konzentrationen auftreten (eine Freiheit mehr), und andererseits durch seine Druckfestigkeit, daß sich zwei verschiedene Gasdrucke einstellen (eine weitere Freiheit mehr).

Das vorstehende Beispiel stellt einen besonders einfachen Fall dar. In komplizierteren Systemen können 2 oder mehr Wände vorkommen, die für einen Bestandteil undurchlässig sind; auch kann eine Wand für mehrere Bestandteile undurchlässig sein. In diesen Fällen tritt natürlich eine entsprechend größere Vermehrung der Anzahl der Freiheiten ein: jede neue unabhängige Konzentration, die durch eine Diaphragmenwirkung geschaffen wird, hat eine zusätzliche Freiheit zur Folge.

Das Diaphragma muß nicht unbedingt druckfest sein; man kann es sich beispielsweise auch

[1]) Aus dem Titel der Ionenäquivalenz kann im vorliegenden Falle die Zahl der Komponenten nicht wie sonst um 1 vermindert werden. In der Lösung herrscht ja ein, wenn auch kleiner Überschuß an $Cu^{..}$-Ionen, der nicht vernachläßigt werden darf, weil gerade er die Ursache ist für die studierte Erscheinung, die Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen.

[1]) Wenn man das Pd-Diaphragma mitzählt, ist $n = 3$; da aber dann auch r um 1 erhöht werden müßte, ändert sich an der Anzahl der Freiheiten nichts, ob nun das Diaphragma als direkt zum System gehörig mitgerechnet wird oder nicht.

[2]) Es ist ungewohnt, in einem System zwei Gasphasen anzunehmen. Da aber die beiden Räume verschiedene Zusammensetzung und verschiedenen Druck aufweisen, stellen sie zwei verschiedene homogene Systeme, also zwei Phasen dar.

Digitized by Google

als beweglichen Stempel ausgebildet denken, in welchem Falle der zweite unabhängige Gasdruck und damit die dadurch hervorgerufene Zusatzfreiheit fortfällt. Andererseits können in anderen Systemen die Zwischenwände für eine andere als die Volumenenergie undurchlässig sein: sie können z. B. thermische oder elektrische Isolatoren darstellen. Die Zahl der durch diese Energie-Isolationen bewirkten zusätzlichen Freiheiten ist gegeben durch die Anzahl der durch die Isolationswirkung hervorgerufenen neuen unabhängigen Energie-Potentiale.

Um ganz allgemein die Größe der durch die Zwischenwände bewirkten Freiheitenvermehrung zu ermitteln, sei ein System betrachtet, das von e Energiearten beeinflußt wird, aus n Bestandteilen in r Phasen besteht und durch d Zwischenwände (deren Rolle auch einzelne der Phasen übernehmen können) in $d+1$ Räume geteilt ist. Die erste Wand sei für i_1 Komponenten und für j_1 Energiearten undurchlässig, die zweite für i_2 Komponenten und j_2 Energiearten (die auch ganz oder teilweise die gleichen sein können wie im Falle der Wand 1) die dritte für i_3 Komponenten und j_3 Energiearten usw. Infolge der Wirkung der d Wände werden nun aber im System statt n

$$n + i_1 + i_2 + i_3 + \ldots + i_d = n + i$$

voneinander unabhängige Konzentrationen und statt e

$$e + j_1 + j_2 + j_3 + \ldots + j_d = e + j$$

voneinander unabhängige Energiepotentiale auftreten. Die nach dem normalen Phasengesetz sich errechnende Anzahl der Freiheiten ist also um

$$i + j,$$

oder, wie wir es in Worten ausdrücken wollen, um die Anzahl der Stoffisolationen und die Anzahl der Energieisolationen zu vermehren.

Durch die Einführung dieser beiden neuen Begriffe ist die angestrebte allgemeinere Fassung des Phasengesetzes im wesentlichen bereits erreicht. Es erübrigt sich nun nur noch einen Umstand zu berücksichtigen, der im Gegensatz zu dem oben erörterten eine Verminderung der Freiheiten bewirkt, nämlich, daß häufig bereits bei der Zusammenstellung des Systems über einzelne Freiheiten verfügt wird. Bei den relativ komplizierten und unübersichtlichen Systemen, auf die das Phasengesetz in der neuen Formulierung angewendet werden soll, ist es zweckmäßig, hierauf schon in der Phasengleichung selbst Rücksicht zu nehmen. Die primären Verfügungen können entweder darin bestehen, daß Konzentrationen, oder darin, daß Energiepotentiale künstlich auf einem bestimmten Wert gehalten werden. Die Anzahl der entsprechenden Verfügungen sei mit n_0 bzw. e_0 bezeichnet; diese beiden Größen müssen als subtraktive (die Freiheitenzahl vermindernde) Glieder in das Phasengesetz eingesetzt werden. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß, während bei Systemen ohne Isolationen über die Konzentration einer bestimmten Komponente oder über das Potential einer bestimmten Energieart nur einmal verfügt werden kann, weil eine Verfügung hinsichtlich einer Phase auch die entsprechenden Werte für alle andern Phasen festlegt, dies hier nicht allgemein zutrifft. Man kann, wenn 2, 3, 4 ... gegenüber der betreffenden Energieart oder Komponente voneinander isolierte Räume vorliegen, sehr wohl über 2, 3, 4 ... Konzentrationen oder Potentiale verfügen. In diesem Falle vermindert sich die Anzahl der Freiheiten natürlich um 2, 3, 4 ... Ferner muß hervorgehoben werden, daß, wenn eine Komponente in einem ihr gegenüber isolierten Teile des Systems überhaupt nicht auftritt, dies auch als Konzentrationsverfügung zu gelten hat, denn die Konzentration 0 ist ja auch eine konstante Konzentration.

Unter Berücksichtigung der Isolationen und der primären Verfügungen kommt man nun zu folgender Gleichung für das Phasengesetz:

$$\underset{\text{Freiheiten}}{F} = \underset{\text{Komponenten}}{n} + \underset{\text{Energiearten}}{e} - \underset{\text{Konzentrations-Verfügungen}}{n_0} - \underset{\text{Potential-Verfügungen}}{e_0} + \underset{\text{Stoff-Isolationen}}{i} + \underset{\text{Energie-Isolationen}}{j} - \underset{\text{Phasen}}{r}$$

Als einfaches Beispiel für die Anwendung des derart formulierten Phasengesetzes sei hier die bekannte Amalgamkette angeführt:

Zn-Amalgam — wäßrige $ZnCl_2$-Lsg. — Zn-Amalgam,

Die Anzahl der Komponenten ist $n = 4$ (Zn, Hg, H_2O, Cl), die der Energiearten $e = 2$ (elektrische und Wärme-Energie; der Druck sei, weil es sich um ein kondensiertes System handelt, unberücksichtigt), die Anzahl der Phasen, $r = 3$ (2 feste und 1 flüssige). Eine der beiden Elektroden sei geerdet, also $e_0 = 1$; Konzentrationsverfügung sei keine getroffen, $n_0 = 0$. Die Anzahl der Freiheiten ist von vornherein schnell ersichtlich: Das System ist durch die Angabe der Temperatur und der drei Zn-Konzentrationen (C_s und C_s' der festen Phasen und C_f der Lösung) bestimmt, es liegen also 4 Freiheiten vor. Die Anzahl der Isolationen ergibt sich daher mit 2:

$$4 = 4 + 2 - 0 - 1 + i + j - 3 \qquad i + j = 2$$

Die eine Isolation ist sofort ersichtlich: Gleichgewicht kann nur herrschen, wenn die Kette wirklich offen ist, d. h., wenn die wäßrige Phase als absoluter Nichtleiter erster Ordnung, der einen direkten Potentialausgleich zwischen den Elektroden nicht gestattet, betrachtet wird. Dem Phasengesetz gemäß muß aber im System noch eine zweite Isolation vorliegen. Der Temperatur-Ausgleich im System ist offensichtlich ungehemmt; auch das Zn kann auf dem Wege über sein Ion ungehindert von einer Elektrode zur andern; es bleibt also nichts übrig, als das Vorliegen einer Hg-Isolation anzunehmen. Tatsächlich darf man, wenn man das System als im Gleichgewicht befindlich ansprechen will, eine Hg-Durchlässigkeit der flüssigen Phase nicht zulassen. Das Hg hat ja im Zn-ärmeren Amalgam einerseits wegen seiner größeren Konzentration, andererseits wegen der positiven Ladung dieser Phase eine größere elektrolytische Lösungstension als im Zn-reicheren, also Hg-ärmeren Amalgam, das negativ aufgeladen ist. Es werden deshalb vom Zn-ärmeren Amalgam ständig Hg-Ionen in die Lösung gesandt, die sich am Zn-reicheren abscheiden; dies so lange, bis beide festen Phasen die gleiche Zusammensetzung haben. Wegen der sehr niedrigen absoluten Werte, die der elektrolytischen Hg-Tension in Anbetracht der Anwesenheit der Zn-Ionen in der Lösung zukommen, wird sich dieser Vorgang allerdings nur sehr

Digitized by Google

langsam abspielen. Praktisch wird das System ziemlich unveränderlich sein. Von einem Gleichgewichte kann man aber trotzdem, wie gezeigt wurde, nur sprechen, wenn man die Fiktion einer Hg-Isolation einführt.

Das erweiterte Phasengesetz kann in vielfacher Hinsicht nutzbringend angewandt werden. Zunächst erschließt es ein großes neues Gebiet von Gleichgewichten, insbesondere die elektrochemischen, der phasentheoretischen Behandlung. Man erhält mit seiner Hilfe rasch einen Überblick über die in Betracht kommenden Variablen und wird in die Lage versetzt, die Gleichgewichtsbedingungen qualitativ exakt zu präzisieren. Besonders wertvoll dürfte das erweiterte Phasengesetz in didaktischer Hinsicht sein. Es bringt Gleichgewichte aus ganz verschiedenen Gebieten der physikalischen Chemie in nahe Beziehung und weist auf bisher nicht beachtete Analogien hin. Verfasser wird sich in einigen später folgenden Abhandlungen mit diesen Anwendungsmöglichkeiten eingehender befassen.

Zusammenfassung.

Es wird eine allgemeinere Formulierung des Phasengesetzes abgeleitet, die auch für Systeme gilt, deren Gleichgewichtszustand durch eine bestimmte räumliche Anordnung der Phasen bedingt ist. Die neue Formulierung gestattet insbesondere auch die phasentheoretische Behandlung elektrochemischer Gleichgewichte (galvanischer Ketten).

Aussig, (Tschechoslowakei), im Februar 1929.

(Eingegangen 18. März 1929.)

ANODISCHES NICKEL-(KOBALT-)TRIACETAT UND KOLBES REAKTION.

Von *C. Schall* und *Ch. Thieme-Wiedtmarckter.*

Auf Grund auffallender Abhängigkeit der Ni-(Co-)Triacetatausbeute von Anodentemperatur, Wassergehalt und Beschaffenheit der Essigsäure[1]) wurde 1. eine einseitig geschlossene, innen durch Zu- und Abfluß gekühlte, mit Innenthermometer und Platinmantel versehene Zylinderanode[2]) (im Tondiaphragma) verwendet. 2. Reine, durch Ausarbeitung des Verfahrens von Schall und Markgraf (l. c.) mit Bortriacetat entwässerte Essigsäure vom höchsterhaltenen Schmelzpunkt 16,604°[3]) (spez. Leitf. $2{,}9 \cdot 10^{-8}$)[1]). 3. Gesättigte Lösungen in, wie erwähnt, gereinigtem Eisessig von reinem, trocknem Ni-(Co-)Diacetat[2]). Die folgende Tabelle 1

[1]) C. Schall und H. Markgraf, Trans. Am. Elektrochem. Soc. **45**, 610 (1923).

[2]) Wirksame Oberfläche derselben 22,32 cm² gegen 26,5 einer Ni-Kathode; bei Co-Diacetat einer von Pt = 5,96 cm². Dem Institutsdirektor Geheimrat Le Blanc sei für sein Entgegenkommen zur Beschaffung der Kühlanode an dieser Stelle bestens gedankt.

[3]) Bezüglich Einzelheiten des Verfahrens mit der sehr hygroskopischen Säure hier und in folgendem s. Dissert. von Ch. Thieme-Wiedtmarckter, Leipzig 1927. Die Säure war frei von bekannten Verunreinigungen, namentlich auch von Bor-, Ameisen-, Glykol-, Bernstein-Säure und Formaldehyd. De Visser fand den Schmelzpunkt 16,59°. Angaben weiterer Schmelzpunkte Ztschr. physikal. Chem. **72**, 227 und 250, Ztrbl. **1926**, I, 1773, **1928**, I, 1006. Der weitest abweichende, schon einmal (Sonstadt, Chem. News **87**, 199) beobachtete 17,5° von Schall und Markgraf, l. c. möglicherweise mit Fettsäure Modifikationen zusammenhängend (wahrscheinlich nach Tamman für Ameisen- und Essigsäure, Nachr. Kgl. Ges. d. Wissensch. Göttingen **1926**, 172; nachgewiesen an Undecylsäure nach G. M. de Boer, Nature **119**, 50).

Darstellung: Reinste, käufliche Essigsäure stand reichlich mit Bortriacetat (Pictet und Geleznoff, Ber. **1903**, 2219) versetzt (zur Erzielung des Gleichgewichtes partieller Bortriacetat-Verseifung in Gegenwart eines stark überschüssigen Verseifungsproduktes) 3 Tage im zugeschmolzenen Kolben bei möglichst niedriger Temperatur (30° bis 40°) unter nachfolgender einmaliger Destillation bei dieser Temperatur (12 mm Druck) und einmaligem Ausfrieren. Niedere Außentemperatur (Winter) am günstigsten. So blieb man voraussichtlich bei den ersten, das Wasser wohl am stärksten bindenden Hydrolysenprodukten des Bortriacetat, obwohl auch das vorletzte, Borsäure, unter 50° noch kein Wasser abgibt, Abegg, Handb. anorg. Chem. Leipzig 1913, III, 1, 27. Aufbewahrung der Säure verschlossen im Exsiccator über H_2SO_4. Entnahme unter besonderen Vorsichtsmaßregeln.

[1])

Schmelzpunkt	k_{18} Blanke Pt-Elektroden	k_{25}	d 20/4 Skalenpyknometer, geeicht mit Essigs.-Anhydrid = 1,0820 (H_2O = 0,99823)	
16,604°	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$	$4{,}9 \cdot 10^{-8}$	1,0496	1,0531 (16,59°/4)
16,58	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$	—	de Visser
x 16,56(5)	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	$5{,}2 \cdot 10^{-8}$	1,0495	1,0539 (16,52°/4
x 16,45(7)	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$	1,0492	Abegg
16,24	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$	—	
x 16,17	$3{,}9 \cdot 10^{-8}$	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	1,0415	
15,72	$9{,}6 \cdot 10^{-8}$	$11{,}4 \cdot 10^{-8}$	—	
x 15,52(0)	$11{,}6 \cdot 10^{-8}$	$15{,}0 \cdot 10^{-8}$	1,0400	

Mit x versehene Werte gehören mit eingeklammerter Zahl statt letzter Dezimale zu den Dichten gleicher Zeile (sonst zu den Leitfähigkeiten). Die Schmelzpunkte nach 16,604° sind z. T. erhalten durch steigende Verdünnung mit nach Raoult für 0,5° Gefr.-Depr. angenähert berechneter H_2O-Menge. In der Annahme des Ausreichens der gegebenen Konstanten zur Identitätsermittlung wurde von weiteren als hier zu weitführend abgesehen. Eine bei 16,55° schmelzende Säure erwies sich schließlich mit gegen Bernsteinsäure eingestellter $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$ titriert (s. Dissert.) = 99,95 %.

[2]) Erst nach Zerstörung anscheinender NO-Additionsverbindungen (wohl analog der des Fe, tiefrot bei Co, schwarz bei Ni) durch andauerndes Erwärmen und Luftdurchleiten fallen die anhydrischen Diacetate, nach E. Späth bereitet, (Monatsh. Chem. **33**, 235) aus. Bei Ni außer a) in hellgrünen, feinen Kristallen nach Trocknen im Vakuum, zuweilen in Form einer öligen Phase, die bei Vakuumdestillation in, gegenüber a) mehr gelblichgrüne Kriställchen b) zerfällt, auch sonst auf Alkoholzusatz beschleunigt kristallisiert. Es zeigen a) und b) den Metallgehalt reiner Diacetate (auch das Co-Diacetat, Ni elektrolyt., Co als Sulfat bestimmt) sowie die Erscheinung des Rauchens an der Luft und wandeln sich in wasserfreier wie wasserhaltiger Essigsäure zunächst

Digitized by Google

(S. 339) der Leitfähigkeiten in der wasserfreiesten Essigsäure (nach Abzug von deren

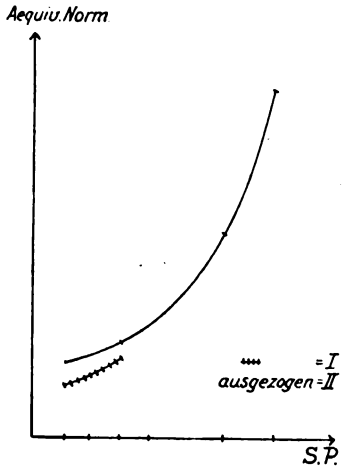


Fig. 1.

in hochdisperse, weiße Suspensionen um, in etwa 14 Tagen grün werdend, nach weiteren 2 bis 3 klar in Lösung gehend. Zuweilen tritt dabei aber Rückbildung der öligen Phase mit überstehender, häufig trüber, bei längerer thermischer Behandlung klar werdender Solution ein, die nach einigen Stunden undurchsichtig wird und nach Tagen rhythmische Abscheidung von weißlichen und dunkelgrünen, festhaftenden, sehr stabilen Ringen gab. Versuche im zugeschmolzenen Schüttelrohr (25°, 3 Wochen) ergaben verschiedene, aber konstante Löslichkeit von a) und b), das vielleicht nicht nachweisbare H_2O-Spuren enthielt, auch bei etwaiger Filtration (Glasfilter) einer sonst nicht klar zu erhaltenden Lösung (wegen Metallbestimmung in einer Probe). Auf Grund des mehr vom Zufall abhängigen Auskristallisierens von a) wurde von einem längeren Stück seiner Löslichkeitskurve abgesehen, und da für das folgende konstanter Gehalt der gesättigten Lösung genügte, auch von der Kontrolle aus übersättigter. Auch Ni-Oxalat oder dessen Hydrat (Scott und Steele, Ztschr. physikal. Chem. **69**, 26 (1909)), bei dem Sulfat nur letzteres (Tanzow, j. russ. phys.-chem. Ges. **55**, 335 (1924)), scheinen in zwei Modifikationen aufzutreten.

I) Löslichkeit der sofort auskristallisierenden Ni-Diacetate Modifikation a bei 25°, s. Fig. 1.

Eisessig $_o$	k_{25} 10^{-6}	Aquivalent-Normalität	
16,58 (Schmp.)	5,1	1/9,34	(= 0,107) n
16,47	5,2	1/8,31	0,120
16,31	5,5	1/6,43	0,155
II) Modifikation b aus der öligen Phase.			
16,58	5,1	1/6,68	(= 0,149) n
16,31	5,5	1/5,24	0,190
16,17	5,7	1/4,56	0,219
15,804	10,1	1/2,45	0,408
15,552	15,0	1/1,45	0,688
Löslichkeit des Co-Diacetats (wie bei Ni).			
16,56	5,1	1/26,23	(= 0,0381) n

Die Löslichkeitswerte von Schall und Markgraf (Dissert. Leipzig 1923) lagen bei 25° für Co bedeutend höher (0,1274 n), für Ni zwischen I und II (s. o.), sind aber, abgesehen vom abweichenden Schmelzpunkt ihrer Essigsäure und bei ihrer Annahme eines einheitlichen Ni-Salzes, durch ihre besondere Art der Diacetat-Trocknung (l. c. und Dissert. Leipzig 1923), wie auch die kleinen k-Werte des Co (Tab. 1), erklärbar.

Eigenleitfähigkeit) zeigt für Ni bei $^1/_{16}$ n einen etwas zu niedrigen, sonst höheren Wert als jenen der schon erwähnten Autoren, wodurch bei ihrer anhydrischen Säure ein Maximum der Äquivalentleitfähigkeit bei $^1/_{16}$ n entstand (entsprechend deren Ansteigen in wasserhaltiger Säure). Deren Zahlen für Co sind kleiner, für Pb größer (somit hat jetzt Co durchgehends die größten, Pb wie früher die geringsten). Ferner finden sich zum Unterschied von jenen Autoren und den entwässerten essigsauren Acetatlösungen (K, Li, Rb, Ba) Hopfgartners (Wien. Monatsh. **33**, 123 und **34**, 1313 (1912/14)) keine Maxima und Minima der Äquivalentleitfähigkeiten. Dieselben behalten in allen Konzentrationen denselben Wert. Die Maxima und Minima traten jedoch in Stichproben mit wasserhaltigem Eisessig auf, die Lösungen genannter Forscher konnten daher wasserhaltiger sein als diejenigen mit der Säure vom Schmelzpunkt 16,60°. Anscheinend werden die Äquivalentleitfähigkeiten für wasserhaltiges Pb-Salz von $^1/_{32}$ n an auch konstant. — Die Molekulargew. Best.[1]) erbrachte für Ni- bzw. Co-Diacetat in wasserfreien Eisessig M = 170 bzw. 172, das normale M(177) also erst bei etwas erhöhter Konstante (42 bzw. 41). Eine Zunahme dieser Konstantenerhöhung mit dem Gehalt, aus der wie bei essigsaurem Na auf saures Acetat zu schließen[2]), war wegen des Löslichkeiten nicht prüfbar[3]).

Zu der mit 110 V betriebenen Ni-Diacetatelektrolyse diente der von Schall und Markgraf (l. c. S. 164) benutzte Apparat, nur mit der neuen, eingangs erwähnten gekühlten Anode, Rührer und Probeentnahmerohr in einer Tonzelle (Inhalt noch eben sichtbar). Die Stromwirkung wie früher mittels Titration der anodischen Jodabscheidung (KJ-Zusatz) durch $^n/_{150}$stel Thiosulfat verfolgt[4]), da eine Vergleichstitration (festes Bijodat in Salz- und benutzter Essigsäure) mit theoretischen Werten übereinstimmte, keine JH-Reduktion bei Elektrolyse von reinem Na- statt Ni-Acetat nachweisbar war[5]), überhaupt keine andere J ab-

[1]) Durch Schütteln und Erwärmen erhaltene, trübe Lösung aus Ni-Acetat und wasserfreiestem Eisessig (siehe Anmerkung 2, S. 337, Diacetate) wurde aus einem Wägegläschen in kleiner Menge zu genau der gleichen sie klar aufnehmende Säure im Beckmann-Apparat pipettiert. Unter zweimaligem Nachspülen (Korrektion wegen des Zurückbleibenden, Vorsichtsmaßregeln wegen Feuchtigkeitsanziehung).

[2]) Jones, Ztschr. physikal. Chem. **13**, 434 (1894).

[3]) Auch die Gefrierdepression bei Auflösung der Metalloxyde in Eisessig, nach welcher Wilde und Bogorodski (Journ. russ phys. chem. Ges. **47**, 373 (1915) bei CuO primär gebildetes Cu-Acetat + aq annehmen, sekundär in saures Acetat + essigsaures Hydronium CH_3COO (H_3O) umgesetzt.

[4]) Beschaffenheit von Säure wie des kathodisch abgesch. Ni ließen auf Kathoden-Herausnahme und Wägung nach Schall und Markgraf (l. c.) verzichten.

[5]) Nach Versuchen von B. M. Schall im hiesigen Institut.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Leitfähigkeiten der Ni-Co-Pb-Diacetate in Essigsäure (Schmelzpunkt 16,60°, $k_{18} = 2{,}9 \cdot 10^{-8}$, $k_{25} = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$, d 20/4 = 1,0496). (Siehe Fig. 2.)

T	Normalität	$k \cdot 10^7$				Äquivalentleitfähigkeit $k \cdot 10^3$			
		Ni	Co	Pb kristallwasserhaltig	Pb wasserfrei	Ni	Co	Pb kristallwasserhaltig	Pb wasserfrei
18°	1/8 n	10,50 [1] / 9,4 x	—	5,56	7,5 x	8,40	—	4,44	—
	1/16 n	5,25 / 6,1 x	—	1,92	1,00 / 4,2 x	8,40	—	3,07	1,60
	1/32 n	2,63 / 2,3 x	4,26 / 2,1 x	0,78	0,50 / 1,3 x	8,40	13,63	2,49	1,60
	1/64 n	1,31	2,13	0,39	0,25	8,40	13,63	2,49	1,60
25°	1/8 n	13,34 / 12,3 x	—	7,01	—	10,67	—	5,60	—
	1/16 n	6,67 / 7,8 x	—	2,46	1,24 / 4,3 x	10,67	—	3,93	1,98
	1/32 n	3,33 / 3,0 x	5,50 / 2,7 x	0,92	0,62 / 1,6 x	10,67	17,60	2,94	1,98
	1/64 n	1,67	2,75	0,46	0,31	10,67	17,60	2,94	1,98

scheidende Substanz außer dem quantitativ diese bewirkenden Triacetat auffindbar und der eben merkliche Ozongeruch bei der Elektrolyse keine nachweisbare Jodentbindung herbeiführt[2]). Ist g das im Coulometer abgeschiedene, in Ni umgerechnete Ag-Gewicht (1 mg = 0,544 mg Ni) und g_1 das des im Elektrolyten ausgeschiedenen Jods (1 mg = 0,462 mg Ni), so ist $100 \cdot g_1/g$ die maximale theoretische Stromausbeute bei Annahme der Triacetatentstehung.

Vorversuche ergaben, daß in 100 cm³ gesättigter Ni-Diacetatlösung in Eisessig Schmelzpunkt 16,58° (Tabelle S. 337) während 3 Stunden Stromdurchgangs 0,3 bis 0,5 MA. und 15° im Anodenraum keine nachweisbare anodische J-Abscheidung auftrat (starke Elektro-Endosmose), wohl aber deren Beginn nebst tiefgrüner Färbung bei Zusatz von 10 Tropfen H_2O zu 40 cm³ gleich konz. Lösung in fast der gleichen Säure (16,56°, S. 337).

Die folgenden, ohne weiteres verständlichen Tabellen 2 bis 5 (S. 340) zeigen den Elektrolysenverlauf bei Anwendung von 100 cm³ gesättigter

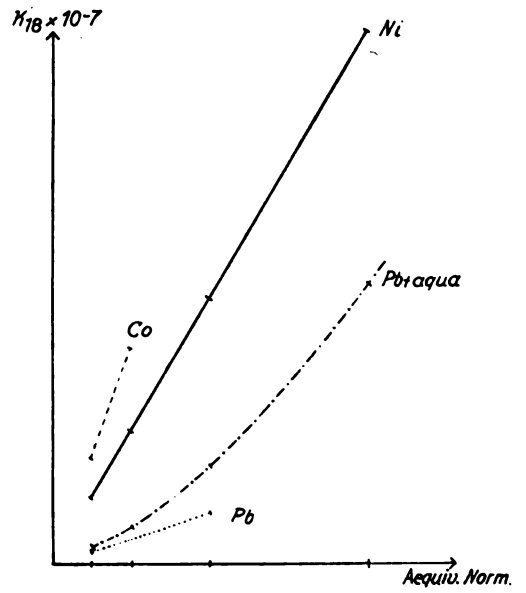


Fig. 2.

Lösung von Ni-Diacetat in Eisessig von immer niedrigerem Schmelzpunkt durch steigenden Wasserzusatz und damit wachsender Stromstärke und Stromdichte = D_a (die kathodische eingeklammert, T = Temperatur des Anodenraumes). 1. In jeder Tabelle fällt mit der Stromdauer die Stromausbeute = S_a bis auf 0, auf einen, auch gebildetes Triacetat wieder zum Verschwinden bringenden Vorgang deutend. 2. Der S_a-Wert nach 60 Minuten Strom sinkt, auch bei Zunahme von D_a in allen Tabellen mit Vermehrung des Wassergehalts, der zu S_a notwendig ist, also nach oben und unten hin (s. oben) begrenzt, analog wie

[1]) Mit x bezeichnete Werte von Schall und Markgraf (l. c.), die fortgelassenen von C. Schall und W. Melzer (Ztschr. Elektrochem. **28**, 474 (1922), bzw. Pb Acetat (mit gleichfalls sich unstätig ändernder Äquivalentleitfähigkeit) sind schon wegen der erheblich höheren Leitfähigkeit ihrer Essigsäure viel größer. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ($k_t'/k_t = 1 + c(t' - t)$) sind in der Reihenfolge der gemessenen Werte als $c \cdot 10^2$ durchweg konstant = 3,86 (Ni) — 4,15 (Co) — 3,42 (Pb), für Pb kristallwasserhaltig = 3,72 — 4,01 — 2,56 — 2,56, d. h. von 2/32 an wie die Äquivalentleitfähigkeit konstant.

[2]) Nach Kremann (Ztschr. anorg. Chem. **86**, 405, Anmerk.) ist Ozon noch nach Versagen der KJ-Probe riechbar, löst sich als 6 %iges bei Zimmertemperatur in Eisessig (Fischer und Tropsch, Ber. **1917**, 765).

Digitized by Google

bei anodischer Pb-Tetracetatbildung nach Schall und Melzer (l. c.). 3. Es erreicht S_a bei tiefster Anodenkühlung (Wasser von 8°) nach 30 Min. 100 %, alsdann stark abfallend dem sub 2 Angeführten entsprechend. 4. Zufügung von Na-Acetat zum Elektrolyten vermindert S_a.

Die elektrolysierte, nun dunkelgrüne Lösung entfärbt sich auf NaOH-Zusatz unter Gasentwicklung und grüner $Ni(OH)_2$-Abscheidung (Stich in das Bräunliche). Zur Beschaffung einigermaßen erheblicher Triacetatmengen wurden daher 10 mal je 100 cm³ gesättigter Ni-Diacetatlösung in Essigsäure (Schmelzpunkt, k_{18} und D.: 15,755° — 11,0 $\cdot 10^{-8}$ — 1,0400) mit durchschnittlich 1,8 M.A. und auf 8° gekühlter Anode 30 Min. elektrolysiert ($S_a = 100$ %), die vereinigten Elektrolytvolume über P_2O_5 und viel Natronkalk eingedunstet. Der Rückstand ließ dann mikroskopisch neben hellgrünen Ni-Diacetatkristallen nur große, einheitlich dunkelbraungrüne, scharf getrennte und leicht auslesbare (in Ermangelung anderer Trennungsmethoden) erkennen, auf Grund der S_a als genügend rein anzusehen. Die dunklen Kristalle ergaben mit denen des Na_2PtCl_6 und 1 Tropfen 50 %iger Essigsäure die Ausscheidung gelber Nadeln, während sich festes Ni- und Co-Diacetat hierbei klar lösen, analog $Ni(Co)PtCl_6$ (Peters, Ber. **1909**, 4826). Da die komplexen Triacetate des Fe (und Cr) mit dem Pt-Salz gleichfalls Fällungen geben (Weinland und Reihlen, Ztschr. anorg. Chem. **82**, 426 (1913) und schon geringe Mengen gleich dem Ni-Anodenprodukt tiefgefärbte Lösungen, so konnte dieses analog konstituiert und als Triacetat eines Trinickel-III-hexacetat-trihydroxyds $(Ni_3ac_3)(OH)_3$, d. h. als $[Ni_3(CH_3COO)_6](CH_3COO)_3$ auffaßbar sein, mit dem 3fachen Mol.-Gew. (708) des einfachen Triacetats.

Tabelle 2.

Eisessig: Schmelzpunkt 16,37°, $k_{18} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$, $d_4^{20} = 1{,}0492$, D_a (i. M.) aus Coul. = 0,26 (0,22) A/qm.

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Ni nach Titr.	mg Ni theor.	Stromausbeute %
1′	110	0,5	17°	—	—	—	—	—
30′	110	0,6	17°	1,1$_7$	0,6$_6$	0,3$_0$	0,6$_3$	47,6
60′	110	0,6	17°	2,3$_4$	0,6$_6$	0,3$_0$	1,2$_6$	23,8
90′	110	0,6	17°	3,5$_1$	—	—	—	—

Tabelle 3.

(Wie in Tabelle 2). Zugabe von 0,25 % H_2O (entspr. Schmelzpunkt 15,83° ca.) Anode auf 8° gekühlt. $D_a = 0{,}75$ (0,63).

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Ni nach Titr.	mg Ni theor.	Stromausbeute %
1′	110	1,6	15°	—	—	—	—	—
30′	110	1,7	14°	3,7$_6$	4,4$_0$	2,0$_3$	2,0$_4$	100,0
60′	110	1,6	14°	7,0$_0$	1,3$_2$	0,6$_1$	3,8$_0$	16,0
90′	110	1,6	14°	10,2$_4$	0,6$_6$	0,3$_0$	5,5$_6$	5,3
120′	110	1,6	14°	13,4$_8$	—	—	—	—

Tabelle 4.

(Wie in Tabelle 2.) Zugabe von 0,5 % H_2O (entspr. Schmelzpunkt 15,29° ca.) $D_a = 1{,}16$ (0,98) bis 45′.

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Ni nach Titr.	mg Ni theor.	Stromausbeute %
1′	110	2,4	15°	—	—	—	—	—
45	110	2,7	16°	7,7$_9$	2,2$_0$	1,0$_1$	4,2$_3$	23,8
60′	110	2,7	16°		1,3$_2$	0,6$_1$	5,7$_5$	10,6
90′	110	2,5	16°	10,5$_0$	—	—	—	—

Tabelle 5.

16,50° — $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ — 1,0495 — 3,26 (2,75)
Zugabe von 1 % H_2O (entspr. Schmelzpunkt 14,40° ca.)

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Ni nach Titr.	mg Ni theor.	Stromausbeute %
1′	110	3,0	15°	—	—	—	—	—
30′	110	11,0	16°	14,5$_7$	3,3$_4$	1,5$_4$	7,9$_2$	19,4
60′	110	11,6	17°	38,6$_8$	2,2$_0$	1,0$_1$	21,0$_2$	4,8
150′	110	6,3	16°	80,6$_9$	0,6$_6$	0,3$_0$	43,8$_6$	0,7
240′	110	6,0	16°	117,2$_8$	—	—	—	—

Tatsächlich lieferten 0,066 gr (21,9532 Eisessig, Schmelzpunkt 16,60°, Tab. 1) $\Delta = 0{,}016°$ und $M = 740$ an Stelle von 236, welchen monomolaren Wert Schall und Markgraf für ihr dreifach essigsaures Ni fanden (l. c.). Das komplexe hat dieselbe prozentische Zusammensetzung und gleiches Atom- (bzw. Atom-Mol-) Zahlenverhältnis Ni zu J (bzw. Essigsäure) = 1 : 1 (bzw. 3). Dementsprechend fanden sich in 0,0666 gr. 0,0161 Ni (ber. 0,0165) und 0,0359 abscheidbares Jod (0,0702 gr $Na_2S_2O_3 + 5$ aq) demnach Ni : J = 1 : 0,99. Bei der Schwierigkeit der Materialbeschaffung erscheint die Auffassung als komplexes Triacetat auch durch die folgenden ergänzenden Ergebnisse bei Co ausreichend gestützt.

Bei der Co-Diacetatelektrolyse (Tab. 6 und 7, S. 341), ausgeführt wie bei Ni, fand im wasserfreiesten Eisessig gleichfalls keine Jodabscheidung durch JK statt an Anode (d. h. kein Anzeichen für Triacetat), bei ungenügendem Wasserzusatz zunächst Braunfärbung der Anodenlösung (Entstehung eines Zwischenprodukts?), bei weiterem in tiefgrün übergehend. Es ist zu Beginn S_a (1 mgr. Ag = 0,547 $\dot{\dot{C}}o$, 1 mgr. J = 0,417 $\dot{\dot{C}}o$) auch hier am höchsten (100 %), nimmt dann aber immer langsamer ab, ohne wie bei Ni = 0 zu werden. Der Eindunstungsrückstand (wie bei Ni) vom Versuch Tab. 7 lieferte, nach Trennung von Diacetat und amorphen Produkten durch Eisessig-Mischung mit leicht siedendem Ligroine dunkelgrüne Kristalle. Dieselben ergaben wie bei Ni mit Na-Pt-chlorid olivgrüne Fällung. Gefr. Depr. für 0,0795 g (21,7343 Eisessig) = 0,020° und M = 713 (ber. wie bei Ni für $(Co_3ac_6)ac_3 = 708$[1]).

[1]) Auch hier fanden Schall und Markgraf nur 1/3 dieses M und schlossen bei gleicher Farbwandlung ihres Elektrolyten durch Strom, wie hier berichtet, aus den Reaktionen (die mit Pt-Salz führten sie nicht aus) und

Digitized by Google

Ferner in 0,0795 g gef. 0,0199 Co (ber. 0,0198) und 0,0428 g J (0,0836 g $Na_2S_2O_3 + 5$ aq), demnach Co : J = 1 : 1,00. Weitere 0,1329 g mit 0,0338 Co (0,0332 ber.) und 0,100 g Essigsäure (0,101 ber.)[1]). Co : Essigsäure = 1 : 2,9.

grüner Niederschlag, Gasentwicklung, Entfärbung der Solution bis zum Hellgrün (siehe auch S. 340), d. h. Ni-Diacetat-Rückbildung. Es läßt sich H_2O_2 nachweisen[1]). Das schon von Elbs (diese Ztschr. **3**, 75 (1896)) in H_2O angenommene primäre

Tabelle 6.

Eisessig: Schmelzpunkt 15,575°, $k_{18} = 9{,}9 \cdot 10^{-8}$, $d_4^{20} = 1{,}0400$. Zugabe von 1 % H_2O.

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Co nach Titr.	mg Co theor.	Stromausbeute %	Bemerkungen
1′	110	1,5	20°	—	—	—	—	—	rosa L.
30′	110	1,5	20°	—	$3{,}6_3$	$1{,}6_9$	1,6,	100	braune F.
Da die Lösung rotbraun war, weiterer Zusatz von 1 % H_2O (Gesamtzusatz 2 %). $D_a = 2{,}34$ (8,7) A/qm.									
30′	110	5,0	20°	$12{,}8_1$	$15{,}1_0$	$7{,}0_2$	$7{,}0_4$	100	grüne L.
60′	110	5,0	20°	$22{,}9_1$	$25{,}7_9$	$11{,}9_9$	$12{,}5_2$	95,7	
90′	110	5,5	20°	$34{,}0_5$	$28{,}7_4$	13.3_6	$18{,}6_2$	72	Glykols nachweisbar
150′	110	5,2	20°	$55{,}5_7$	$45{,}0_6$	$20{,}9_5$	$30{,}3_8$	69	
240′	110	5,0	20°	$85{,}0_0$	$68{,}7_9$	$31{,}9_8$	$46{,}4_8$	68	
280′	110	4,8	20°	$94{,}4_0$	$71{,}6_1$	$33{,}2_9$	$51{,}6_1$	64,5	

Tabelle 7.

(Wie in Tabelle 6.) $D_a = 3{,}18$ (12,2) A/qm.

Zeit	Volt	MA	T	mg Ag im Coul. abgesch.	mg J auf 100 cm³	mg Co nach Titr.	mg Co theor.	Stromausbeute %
1′	110	5,5	20°	—	—	—	—	65,7
180′	110	7,8	20°	$64{,}2_0$	$49{,}5_7$	$23{,}0_4$	$35{,}1_0$	61,8
240′	110	11,5	20°	100.3_6	$72{,}9_5$	$33{,}9_1$	$54{,}8_7$	55
300′	110	10,5	20°	$142{,}6_1$	$92{,}2_9$	$42{,}9_0$	$77{,}9_7$	—

Bei Vergleich der beiden Ni-(Co)-Acetoacetate zeigen sie auffallenden, von Schall und Markgraf (l. c.) unerwähnten Unterschied in der Hydrolyse (mit viel Wasser, stärker mit NaOH). Bei Co schwarzbrauner Niederschlag unter grün bleibender Lösung, auf stufenweise Verseifung über noch unisoliertes Di- bzw. Mon-Acetat der Acetatobase $(Co_{3OH}^{ac_6})ac_2$, bzw. $(Co_{3(OH)_2}^{ac_6})ac$ zum schwarzen Kobalthydroxyd deutend[2]). Bei Ni entsteht ein anodische Co-(Ni)-Tri- aus Diacetat trifft also zu, wie die sekundäre, hydrolytische Rückerzeugung des letzteren bei Ni.

Betreffend die Nebenprodukte der Ni-(Co)-Diacetatelektrolyse ließ sich, trotz Anwendung einer hohen sowie durch geringen Na-Acetatzusatz weiter gesteigerten D_a (in ein Gassammelrohr eingeschmolzene Pt-Drahtanode, 2 cm² Oberfläche) keine Gasentwicklung, auch bei Evakuierung nach Stromabstellung bemerken, jedoch ein intensiverer Angriff der Essigsäure CH_3-Gruppe als der schon bei gekühlter Anode bei Ni wie Co eintretende, s. Tab. 8, S. 342.

Die im Vergleich zu Tabelle 4, S. 340 viel höhere S_a nach 60′ (aus MA ber.) bei nahe gleichen Bedingungen außer D_a deutet auf deren Einfluß. Bei Ersatz des Eisessigs durch 50%ige Essig-

Analysen auf einfaches Triacetat. Bei der bisher nicht möglichen Neubeschaffung ihrer abnorm hochschmelzenden Säure (vgl. S. 337, Anmerkung 3) muß, da die Darstellungsmöglichkeit komplexer Triacetate von der Beschaffenheit der Essigsäure (mindestens ihrem H_2O-Gehalt) abhängig erscheint (erhielt doch A. Werner aus reiner und Chromsäure keine Chromacetatobase, Weinland mit P. Dickelacker aus käuflichem Eisessig aber reichlich, s. Ber. **1909**, 3004) die Frage nach den Beziehungen zwischen einfachen und komplexen Triacetaten des Co und Ni, etwaiger Aufspaltungsfähigkeit der letzteren u. a. offen bleiben.

[1]) Durch Rücktitration eines Alkali-Überschusses mit Korrektionsfaktor, gewonnen durch blinden Versuch (Diacetat mit Co wie bei Titr.). Über schwierige, rein chemische Darstellung bei Fe statt Co im Triacetat s. Weinland und E. Gußmann, Ztschr. anorg. Chem. **66**, 157 (1910).

[2]) Entsprechend der Hydrolyse der analog konstituierten Eisenacetate (Weinland und Gußmann, Ztschr. anorg. Chem. **66**, 157 (1910)). Ein nicht völlig reiner Abkömmling oben erwähnten Co-Diacetats könnte die grüne Co-Verbindung von Meyer und Best sein, mit 14 bis 16 % aktivem Cl (l. c., **22**, 169 (1899)) ungefähr stimmend auf $(Fe_3ac_6)_{FeCl_4}^{ac_2}$ (Weinland und Höhn, l. c. **152**, 1 (1926)) mit Co statt Fe und 16,64 % akt. Cl.

[1]) Durch Filtrieren in schwefelsaures Titan von eisgekühlten, mit NaOH versetzten Lösungen a) des stromzersetzten Elektrolyten, b) und c) von Ni-Diacetat mit und ohne H_2O_2. Nur a) zeigte und b) stärker kleine, vorübergehende, gelbe Schlieren. H_2O_2 greift bekanntlich alkalisches $Ni(OH)_2$ nicht an. Bräunung durch O_3 noch in fast neutraler Lösung, siehe Elektrolyt nach Stromabstellung + NaOH, S. 340. — Entstehung wohl aus $(Ni_3ac_6)ac_3$ vor $Ni(OH)_2$ nach: $2(-ac_3) + 6\,NaOH = 6\,acNa + 3\,H_2O_2$, oder $= 3\,H_2O + 3\,acNa + 3\,acONa$, d. h. Peracetat, mit NaOH leicht nach d'Ans und Frey (Ber. **1912**, 1845) H_2O_2 bildend.

Digitized by Google

Tabelle 8.

(150 cc gesättigte Ni-Acetatlösung in Essigsäure. Schmelzpunkt 15,32°, $k_{18} = 11{,}9 \cdot 10^{-8}$, d = 1,0400.)

	1,6 mA — 8 A/qm — T = 16°		+ 0,25% Na-Acetat — 2,4 mA — 12 A/qm — 19°				
Zeit	60′	90′	60′	90′	180′	360′	480′
mgr. Ni (Titr.)	1,54	0,61	0,30	—	—	—	—
Nachweis von auftretender	Glykolsäure [1]		Glykolsäure Glyoxylsäure [2]			Glykolsäure [3] Glyoxylsäure Bernsteinsäure [3]	Oxalsäure [4] (Spuren)

säure trat bei 55 MA starke Erwärmung und stürmische Gasentwicklung (Eiskühlung) auf. Es erschienen innerhalb 5′, bei 10′ und bei 30′ (entsprechend 60, 65 und 75 MA) H_2O_2 (Ni-Triacetathydrolyse) und Glykolsäure — dann nur diese neben Co_2 und O_2 — schließlich die letzteren drei verstärkt neben wenig Äthan [5]), dessen Menge unter Abnahme von Glykolsäure und O_2 wuchs, es wird auch noch bei viel nickelärmerer Lösung gebildet.

Die rein chemische Darstellung komplexer Ni(Co)-Triacetate gelang bei Ni durch Einleiten von P_2O_5-trocknem Ozon [6]) (Siemens-Ozonisator) in 100 cm³ gesättigter Lösung in Eisessig (Schmelzpunkt 16,57°, $k_{18} = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$, d = 1,0492) + 0,25% H_2O. Nach wenigen Minuten Dunkelgrünfärbung der Lösung, nach 300′ hatte die Ausbeute wie bei der Elektrolyse ein Maximum durchlaufen [7]). Hierauf, nach vorheriger, völliger Entfernung etwa noch unzerstörten O_3 durch N_2 Durchleiten fanden sich noch 3,6 mg Ni (9,1 cm³ Thiosulfat) in Triacetat übergeführt, dessen vereinzelte, schwarzgrüne, mit Na_2PtCl_6 einen gelben Niederschlag gebende Kristalle (wie nach Stromdurchgang) neben weißen, als Glykol-, Glyoxyl-, Bernstein- und Oxalsäure (Spuren), wie erwähnt, identifizierten, im Eindunstungsrückstand verblieben. Das Essigsäure in Bernsteinsäure [8]) und Glykolsäure überführende K-Persulfat (statt O_3) erwies sich schlecht anwendbar. Dagegen löste 99,7%iger Eisessig das Ni^{III}-Formoximsalz Ni $(ONCH_2)_6Na_3$ [1]) sofort tiefrot, bei einigem Stehen oder gelindem Erwärmen in tiefgrün umschlagend (blaugrüne NaOH-Fällung, kaum merkliche Gasentwicklung, H_2O_2-Nachweis unsicher), sehr bald in hellgrün übergehend [2]). — Die komplexen Co-Triacetat zukommende tiefgrüne Lösung mit dessen hydrolytischem Verhalten entstand bei Verreiben von Pb-Acetat mit Kobaltisulfat unter fast wasserfreier Essigsäure, erst kräftig nach 1% Wasserzusatz, ohne diesen auch bei Umsatz von Co-Sulfat mit Pb-Tetracetat (Kochen) [3]).

Deutung der anodischen Vorgänge. Die Bildung der Co-(Ni-)Triacetate innerhalb eines begrenzten Wassergehalts der Essigsäure rein chemisch durch Oxydationsmittel deuten auf Entstehung durch entladene Anionen des Wassers bzw. deren Sekundärprodukte an Stelle von Acetanionen. Bei sauren Co-(Ni-)Diacetaten würde dies am einfachsten (jedoch nicht einzig möglich) durch Wegoxydation des H^x in

$$Co(Ni)(CH_3COO)_3(CH_3COOH^x)_y$$

eingeleitet, begünstigt durch die in gleicher Molekel mit dem Acetat befindliche freie Säure, statt an dieser (Vorgang A). Analoges bei saurem Salz (Fichter und Humpert, Helv. chim. Acta **9**, 467 (1926)). Die Neigung des dreifach essigsauren Co (Ni) komplex wie das höhere Acetat des Fe,

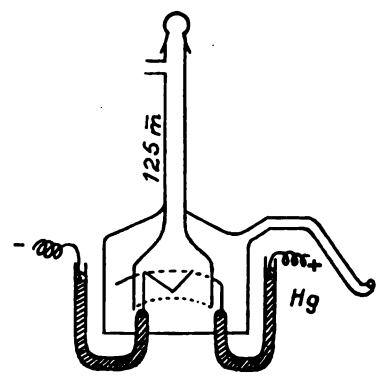


Fig. 3.

[1]) Prüfung nach Denigès, C. 1909, II, 236.

[2]) Mit Indol (Eppinger, C. 1905, II, 154), und durch Silberspiegel (beides auch auf Formaldehyd deutend).

[3]) Beide Säuren mittels der Ba-Salze isoliert, erstere als Phenylhydrazid, Schmelzpunkt 119°, letztere Schmelzpunkt 185°, Eisenreaktion und mit Resorcin (Rosenthaler, Nachw. org. Verbind., Stuttgart 1914) identifiziert.

[4]) Mit Ca-Acetat.

[5]) Nachweis im beigezeichneten, ganz aus Glas und Pt bestehendem Apparat (Fig. 3). Bei 0,4 A (21 A/dm²) im Anodengas 1,16% C_2H_4 (durch rauchende H_2SO_4), 1,13% O_2 (alk. Pyrogallol), 2,50% Co (salzsaures CuCl). Nach 2 bzw. 5,1 cm³ H_2-Zusatz durch Luftexplosion: Kontraktion/CO_2 = 1. 8,35 cm³ (abz. des H_2)/7,05 cm³ = 1,19, 2. 8,55 cm³/7,00 cm³ = 1,22 (C_2H_6 = 1,25; CH_4 = 2,00).

[6]) Bei Co bewirkt schon Cl_2 Grünfärbung der Acetatlösung und Kobaltiacetat-Bildung (H. Copaux, Compt. rend **136**, 373 (1903) und Ann. ch. ph. [8] **6**, 508 (1905)).

[7]) Minuten Strom : 30 60 150 270 300
cm³ $^n/_{150}$ Thiosulf. (1 cm³ Lösg.): 0,12 0,20 **0,58** 0,46 0,32.

[8]) Moritz und Woffenstein, Ber. **1899**, 253.

[1]) Hofmann und Ehrhardt, l. c. **1913**, 457.

[2]) Möglicherweise: 3 $Ni(ONCH_2)_6H_3$ (primär neben Na-Acetat) + 27 acH = 2 $(Ni_3ac_6)ac_3$ + 18 $CH_3NOH \cdot ac$ (reduzierendes essigsaures Formoxim).

[3]) Bei $NiSO_4$ sehr wenig $PbSO_4$, nur das Waschwasser (Eisessig, Ni-Acetat) des Ungelösten zeigte sehr schwache, tiefere Grünfärbung.

Digitized by Google

Cr, Mn aufzutreten, scheint mit der Tendenz dieser Metalle Co-Verbindungen zu bilden, zusammenzuhängen. Neben A setzt mit steigender Temperatur Essigsäure Oxydation an deren CH_3-Gruppe ein (B), die Triacetatbildung zurückdrängend bzw. zum Stillstand bringend. Schließlich muß bei Ni ein dritter Prozeß (C) kaum hydrolysierender, wahrscheinlich reduzierender Art, schon gebildetes Triacetat zerstören, so daß schließlich $S_a = 0$. Dennoch könnte auch bei Ni und tiefer Temperatur die Aufladungstendenz des Acetatmetalls und damit die Geschwindigkeit von A gegenüber B und C so zunehmen, daß die obere Grenze des für das Auftreten von A noch zuträglichen H_2O-Gehalts, bei hoher Elektrolytkonzentration, nicht zu kleiner D_a (höheres Potential) sich bis zu wäßriger Lösung verschiebt[1]). Mit steigender Anodenwärme beginnt schon in 50 %iger Essigsäure, nach anfänglicher Triacetat-Bildung und Hydrolyse das Ni des Diacetats sich wie ein konstantwertiges Metall zu verhalten und wie dieses bei genügender D_a die Kolbesche Kohlenwasserstoffsynthese zu geben[2]), die auch hier ein Oxydationsprozeß (s. o.) sein dürfte[3]). Möglicherweise über saures Acetat: $Ni(CH_3COO)_2(CH_3COOH)_2 + O = N(CH_3COO)_2 + H_2O + (CH_3COO)_2$, letzteres in $C_2H_6 + 2CO_2$ zerfallend (1), d. h. unter Zwischenbildung des Peroxyds der Essigsäure, zumal das der Capronsäure zum ersten Mal durch Fichter anodisch nachgewiesen[4]). Jedenfalls zeigt die Gordonsche Persulfatoxydation der Essigsäure mit und ohne Na-Acetat[5]), daß im ersten Fall (Bildungsmöglichkeit saurer Acetate) etwa das doppelte Kohlenwasserstoffvolum des zweiten entsteht, somit bei Kolbes Reaktion mittels Alkaliacetaten deren saure Salze bei dem Oxydationsprozeß eine Rolle spielen dürften[6]).

Dagegen kann Kolbes Synthese nach Hopfgartner (l. c. **32**, 523) in anscheinend wasserfreier Eisessig-Acetatlösung, d. h. nur Acetanionen liefernder, nach dessen Annahme, auf deren Entladung und Zerfall beruhen. Wohl sicher über Peroxyd. Jedoch lassen vor allem die zwar ganz unbedeutende O_2-Entwicklung einen, wenn auch sehr geringen H_2O-Gehalt der Lösungen und damit eine (H_2O regenerierende) Oxydation durch H_2O an Stelle zerfallender Acetanionen immerhin möglich erscheinen, zumal sich gezeigt hat (Tab. 2, S. 340), mit wie geringem Wassergehalt[1]), eine Elektrolyse in Eisessig durchführbar. Diese Möglichkeit gilt auch für Elektrolysen in Methylalkohol + nicht als genügend anhydrisch erwiesener Essigsäure. — Die Äthanbildung in konzentrierter, sehr wenig Schwefelsäure enthaltender Essigsäure beruht nach Auffassung von D. A. Fairweather und O. J. Walker[2]) auf Acetanionen-Entladung, verbunden mit totaler Essigsäure-Verbrennung. Wiederholung der Versuche zeigte uns Abhängigkeit von der Stromdichte und anscheinendes Auftreten von Glykolsäure (partielle Essigsäure-Oxydation)[3]). Die Kohlenwasserstoff-Entstehung ist auch hier als Oxydation polymerer (assoziierter) Essigsäuremolekeln denkbar (Gl. I ohne $Ni(CH_3COO)_2$), auch einfacher unter evtl. Einfluß der Schwefelsäure. Das Verschwinden des C_2H_6 bei stärkerem Zusatz derselben zur Essigsäure erinnert an das Versagen der Gordonschen Persulfatoxydation derselben (l. c.) bei gleicher Zufügung. Schließlich hält O. J. Walker[4]) auf Grund des auch im Ultraviolett unter Methanbildung zerfallenden Acetylperoxyds dasselbe (auch bei nicht ausgeschlossener Anwesenheit in kleiner Menge) für unbeteiligt an der reinen Äthanbildung der Kolbeschen Synthese bei Zimmertemperatur des Elektrolyten. Im Gegensatz dazu lieferte stark erwärmtes, z. B. geschmolzenes saures K-Acetat (155°), das kathodisch fast reinen H_2 ergab (daher als Kolbesche Reaktion anzusehen, s. w. u.), anodisch reichlich Methan neben Äthan (J. Petersen, diese Ztschr. **21**, 328)[5]). Die Aufklärung dieses Gegensatzes und damit zugleich Widerlegung des Hauptgrundes Walkers für seine Auffassung kann erst im Zusammenhang mit einer noch unveröffentlichten Arbeit (über Silberdiacetat mit B. Schall) gegeben werden.

Begünstigt Oxydation der Essigsäure in Form ihres sauren Salzes (s. oben) den Angriff ihres

---

[1]) So erhielt anscheinend Bauer (Dissert. Gießen 1897) in gesättigter, wäßriger, gekühlter Ni-Diacetatlösung anodisch auf Triacetat deutende dunkelgrüne Elektrolytfärbung und dessen Reaktion mit NaOH (S. 340), Coppaux (l. c.) in ähnlicher Weise ein amorphes grünes Produkt (vielleicht Triacetat mit Hydrolysierungsstufen) bei Co.

[2]) Auch Fe in Eisessig, falls das nach Bauer (l. c.) nach reichlicher anodischer Feriacetatbildung entweichende brennbare Gas Äthan war.

[3]) Wie dies Fichter und Humpert (Helv. chim. Acta **9**, 662 (1926) für Kolbes Reaktion aus F Einwirkung auf Acetate schließen.

[4]) Ztschr. physikal. Chem. **130**, 49 (1927) sowie mit Zumbrunn (Helv. chim. Acta **10**, 869). Auch ein anodisches Ameisensäure Peroxyd ist nach E. Baur (l. c. **11**, 372) wahrscheinlich.

[5]) Journ. physical Chem. **18**, 55 (1914).

[6]) Zumal nach Foerster und Piguet (diese Ztschr. **10**, 729) bei Äthanbildung freie Essigsäure sehr wahrscheinlich stets dicht an der Anode auftritt.

[1]) Siehe auch S. 338 dieser Abhandlung.

[2]) Journ. Chem. Soc. London **1926**, 3111.

[3]) Selbst noch bei 8,3 bis 8,4 n Essigsäure (zugleich 0,0009 n an Schwefelsäure) und 160 mA (statt l. c. 35, bei zu kleiner D kaum Äthanspuren liefernd) bei 11 A/dm² entstand reichlich Äthan ($C_2H_6/H_2 = 0{,}5$). Kontraktion/$CO_2 = 6{,}8$ cm³ — 4,8 (durch H_2 Zusatz)/9,2 cm³ = 1,25. Daneben ausgesprochene Glykolsäure-Reaktion nach Denigès.

[4]) L. c. **1928**, 2040.

[5]) Die Peroxyd-Hypothese des einen von uns (C. Schall, diese Ztschr. **3**, 83) ist hier auch nach Walkers Versuchen anwendbar und hat zum schließlich aufgefundenen Grund des CH_4-Ausbleibens an der Anode bei gewöhnlicher Temperatur geführt. Die Walkersche Bezeichnung jener Hypothese als unnötig und experimentell mangelhaft (experimentally unsound) erscheint daher durch nichts gerechtfertigt.

Digitized by Google

Carboxyl H (gegenüber stufenweisem der CH_3-Gruppe), so müßten Alkaliacetate in hoch konzentrierter Essigsäure-Lösung oder -Schicht an der Anode) bei geeigneter Temperatur, Konz., D_s (Anoden-Potential und -Wärme) die Kolbesche Synthese am reinsten zeigen = Vereinigung zweier RCOO (über zerfallendes Peroxyd) an Stelle der abgespaltenen CO_2 (diese Ztschr. **1922**, 506). Dies erklärt ebenfalls (wie reine Acetanionen-Entladung) das von Hopfgartner gefundene maximale Volumverhältnis $C_2H_6 : H_2 = 0{,}967$ (statt 1). Acetatmetall auch wechselnder Valenz kann schließlich sowohl unter Bedingungen konstantwertigen Verhaltens (z. B. Ni S. 343) als auch über entstehendes höheres Acetat und dessen thermischen Zerfall die Kolbesche Reaktion nach obiger Definition geben, z. B. Pb-Diacetat und Mn-Dibenzoat (diese Ztschr. l. c.) zumal wenn, was durchaus möglich[1]), der Zerfall primär in (sekundär sofort Kohlenwasserstoff + CO_2 lieferndes) Säureperoxyd und niederes Acetat erfolgt.

[1]) Vgl. Fichter und Erlenmeyer, Helv. chim. Acta **9**, 144 (Über thermische Zersetzung unsymmetrischer Diacyl-Peroxyde).

Zusammenfassung.

Fortführung der Arbeit Schall und Markgrafs über Ni-(Co-)Triacetat mit Kühlanode und (durch Ausarbeitung ihres Entwässerungsverfahrens mittels Bortriacetat erhaltener) hoch konzentrierter Essigsäure. In Lösungen trocknen Ni-(Co-) Diacetats derselben 1. keine Äquivalentleitfähigkeits-Maxima und -Minima (auf Wasserzusatz erscheinend), 2. anodische Bildung von trimolaren Ni-(Co-)Triacetat (anstatt des monomolaren Schall und Markgrafs) dem bekannten des Fe, Cr analog konstituiert, auch rein chemisch darstellbar. Vom Wassergehalt abhängige Entstehung, durch diesen bei Ni in Kolbes Synthese übergehend. Wahrscheinlicher Oxydationsvorgang, auch bei letzterer (über saures Acetat) und deren Umfangsbereich.

Physikal.-chem. Institut der Universität Leipzig.

(Eingegangen 11. März 1929.)

ÜBER GALVANISCHE ELEKTRIZITÄT UND KOHÄSIONSDRUCK „RAUMENERGETIK".

Von *Richard v. Dallwitz-Wegner* in Heidelberg.

Inhalt: Der Kohäsionsdruck, Kohäsionsdruck und Stoffhärte, das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei allen Stoffen, die Raumenergie der Stoffe, Berechnung der Leistung galvanischer Elemente aus den Raumenergieänderungen der beteiligten Stoffe, ein vereinfachter zweiter Hauptsatz der Thermodynamik.

In meiner Arbeit: „Über Kontaktelektrizität, Thermoelektrizität und Kohäsionsdruck" in Nr. 1 dieser Zeitschrift von 1928 konnte ich zeigen, daß man durch numerische Beachtung der „Kohäsionsdrucke", der Drucke, die die Materie gleichsam zusammenhalten, Bilder vom Zustandekommen der Kontaktelektrizität und Thermoelektrizität erhält, die aus dem Rahmen der üblichen Vorstellungen vollständig herausfallen. Hier möchte ich nun diese Betrachtungsweise versuchsweise, nach dem Prinzip „als ob", auf die Vorgänge in galvanischen Elementen zur Errechnung ihrer elektrischen Leistung ausdehnen. Es wird sich zeigen, daß die neue Betrachtungsweise numerisch leistungsfähig ist, aber sie läßt ahnen, daß hinter dieser Anschauungsweise ein neues physikalisches Theorem steht, das in seinem ganzen Umfang noch nicht ausdrückbar ist, und das am Schluß nur kurz angedeutet werden kann. Bei den Ausführungen beziehe ich mich auf frühere Arbeiten von mir über die Grundlagen der Raumenergetik, die in den Fußnoten angegeben sind[1]) [2]) [3]).

[1]) Kreisprozeßkunde, Verlag Ziemsen, Wittenberg (1926).

[2]) Das Schmierungsproblem vom thermodynamisch-molekularen Standpunkt und die Messung der Schmierergiebigkeit, Koll.-Ztschr. **38**, Heft 3 (1926).

[3]) Über Kontaktelektrizität, Thermoelektrizität und Kohäsionsdruck, Ztschr. Elektrochem. **34**, Heft 1 (1928).

Die „Gaskonstante"

$$\begin{aligned} R_a &= 840{,}9 \quad \text{kgm/kmol} = \text{ca. } 841 \text{ kgm/kmol} \\ R_w &= \quad 1{,}974 \text{ kcal/kmol} = \text{ca. } \quad 2 \text{ kcal/kmol} \end{aligned} \qquad (1)$$

bedeutet die Raumänderungsarbeit eines Gases je Grad Temperaturänderung bei konstantem Druck. R ist auch bei Gasen keine Konstante im strengen Sinne, der Wert ergibt sich für die verschiedenen Gase ein wenig verschieden, und er ist auch für ein bestimmtes Gas etwas von der Gastemperatur und vom Gasdruck abhängig [vgl. [1]) S. 571 und 572]. Ist z. B. für Helium bei 0° C und 1,36 at die Gaskonstante R = 1, so ist sie bei derselben Temperatur bei 54 at auf 1,03 angewachsen. Bei Argon von 1 at ist bei 15° C die Gaskonstante $R_w = 2$ kcal/kmol, bei −180° C aber $R_w = 2{,}3$ kcal/kmol. Ähnlich ändert sich die Gaskonstante bei allen Gasen. Wir wollen hier von diesen Schwankungen, deren Grund noch nicht genügend erfaßt ist, absehen, und vielmehr annehmen, R sei nicht nur für Gase annähernd konstant, sondern für alle Stoffe, um die interessanten Konsequenzen kennenzulernen, die diese Annahme hat.

Wäre R die Raumänderungsarbeit aller Körper beliebigen Aggregatzustandes je Grad Temperaturänderung und je kmol, so wäre auch allgemein

$$R_a = 10\,000 \cdot \delta \cdot V \cdot (K + P)$$

$$= \delta \cdot 10 \cdot (K + P) \frac{M}{\gamma} \text{ kgm/kmol}, \quad . \quad (2)$$

wenn

$$V = \frac{M}{1000\,\gamma} \text{ m}^3\text{/kmol} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

Digitized by Google

das Volumen des Stoffes je kmol ist. γ kg/l ist das spezifische Gewicht des Stoffes, bezogen auf Wasser, M das (relative chemische) Molekulargewicht, δ die kubische Wärmedehnungszahl je Grad Temperaturänderung, P at der auf den Stoff lastende Außendruck, und K at wäre der Kohäsionsdruck, der infolge der molekularen Anziehung der Stoffteilchen als Zusammenhaltungsdruck der Materie auftritt. Die gegenseitigen Anziehungskräfte der Stoffmolekeln stehen ja außerhalb der Oberfläche des Stoffes keinen gleichwertigen anziehenden Kraftzentren gegenüber, daraus folgt ein Druck auf die Oberfläche des Stoffes, eben K [vgl. [1]) S. 140ff., worin auch auf den Zusammenhang zwischen K und der bei Flüssigkeiten leicht meßbaren Komponente von K, der Oberflächenspannung eingegangen wird, und [2])]. Es ist also, wenn man P, als gegen K verschwindend, vernachlässigt,

$$K = \frac{R_a}{10} \frac{\gamma}{M} \frac{1}{\delta} = 84{,}1 \frac{\gamma}{M} \frac{1}{\delta} \text{ at}, \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

worin, wie nochmals bemerkt sei, δ der kubische Wärmeausdehnungskoeffizient des Stoffes ist, den man erhält, wenn man die in den Tabellenwerken für feste Stoffe angegebenen linearen Ausdehnungszahlen mit drei multipliziert. In Übersicht I sind die Kohäsionsdrucke einiger Stoffe angegeben. Diese Übersicht ist schon in [8]) enthalten, sie ist hier nur vervollständigt durch die „Härtegrade" H der Stoffe nach Auerbach und Rydberg. Die Reihe der Stoffe in I ist nach K geordnet, sie bildet zugleich eine Härteskala der Stoffe, die, wie man sieht, mit der von Auerbach

Übersicht I.

Die Molekulargewichte M, die Dichten γ kg/Liter, die kubischen Wärmeausdehnungszahlen δ je Grad und die Kohäsionsdrucke K at verschiedener Stoffe bei 0°.

Stoffart	M	γ kg/Liter	δ_0 0,000	K_0 at	H_A [10])	H_R [11])
Quecksilber	200	13,6 [1])	18 197	31 444		
Schmelzende Substanzen haben einen Kohäsionsdruck von etwa 40 000 at						
Blei (M) [9])	207	11,37	0 818	56 467	1,5	1,5
Zinn (M) [9])	119	7,29	0 610	84 424	1,5	1,8
Magnesium (V) [8])	24,4	1,74	0 686	87 404	—	2,0
Kadmium (M) [9])	112,4	8,64	0 808	79 998	—	2,0
Wismuth (M) [9])	208,5	9,80	0 351	112 535	2,5	2,5
Wismuth (V) [8])			0 410	96 340		
Zink (M) [9])	65,4	7,1	0 822	111 066	—	2,5
Aluminium (D) [4])	27,1	2,60	0 705	114 422	2	2,9
Aluminium (V) [3])			0 692	116 576		
Eis	18	0,916	0 237	180 558	—	—
Silber (H u. D) [5])	107,9	10,50	0 548	150 327	2,75	2,7
Silber (M) [9])			0 543	151 411		
Silber (V) [3])			0 539	152 840		
Antimon (M) [9])	120,2	6,62	0 277	167 184	3,3	3,0
Gold (M) [9])	197,2	19,32	0 407	202 408	2,75	2,5
Gold (V) [8])			0 388	212 318		
Kupfer (D) [4])	63,6	8,93	0 501	223 692	2,75	3,0
Kupfer (F) [6])			0 479	233 969		
Kupfer (V) [8])			0 513	231 540		
Palladium (H u. D) [5])	106,5	11,4	0 350	257 139	4,8	4,8
Palladium (S) [7])			0 348	258 642		
Constantan (H u. D) [5]) (0,6 Cu, 0,4 Ni)	61,64	8,92	0 444	274 105		
Nickel (H u. D) [5])	58,7	8,90	0 404	315 588	—	—
Nickel (T) [5])			0 374	340 909		
Nickel (V) [8])			0 357	357 140		
Kobalt (T) [8])	59,0	8,6	0 362	338 670	—	—
Schmiedeeisen (H u. D) [5])	55,9	7,86	0 351	336 837	4,5	4,5
Platin (H u. D) [5])	194,8	21,5	0 266	348 872	4,3	4,3
Platin (S) [7])			0 264	351 517		
Platin (B) [9])			0 267	347 564		
Iridium (B) [9])	193	22,42	0 191	511 518	6,0	6,5
Iridium (F) [6])			0 200	488 500		
Quarz (S) [7])	60,4	2,6	000 966	3 757 765	7	—
Diamant (F) [6])	12,0	3,52	0 019	12 982 321	10	10

[1]) Berechnet mit $\gamma_0 = 13{,}5955$; [2]) nach einer Formel von Matthiessen, gültig für etwa 5 bis 95°; [3]) dto. nach Voigt, gültig für etwa 10 bis 35°; [4]) dto. nach Dittenberger, gültig für 0 bis 600°; [5]) dto. nach Holborn und Day, gültig für 0 bis 500° und mehr; [6]) nach Angaben von Fitzeau für 40 und 50° linear interpoliert; [7]) berechnet nach einer Formel von Scheel, bis 100° gültig; [8]) dto. nach Tutton, gültig bis etwa 100°; [9]) dto. nach Benoit, gültig bis etwa 80°, alles nach den Tabellen von Landolt und Börnstein; [10]) Härte nach der Skala von Auerbach; [11]) Härte nach Rydberg.

Digitized by Google

und Rydberg angegebenen Härteskala gut übereinstimmt. Aus solchen Zusammenstellungen geht hervor, daß die Flüssigkeiten nach (3) einen Kohäsionsdruck bis etwa 40 000 at besitzen, bei größeren Kohäsionsdrucken sind die Stoffe fest [vgl. [2]), worin viele Kohäsionsdrucke für Flüssigkeiten berechnet sind]. In meinen früheren Arbeiten über den Kohäsionsdruck K enthält die Gleichung analog (3) noch ein Glied mit der Celsiustemperatur t. Da aber t bereits im jeweiligen Wert von δ steckt, so ist die hier angegebene Beziehung (3) die zutreffende. Die Gleichung (3) versagt, wenn in den Stoffen bei der Temperatur, für die K berechnet werden soll, molekular etwas vorgeht, also bei den Haltepunkten, bei Wasser in der Gegend von 4° C usw.

Bezeichnet aber R die Raumausdehnungsarbeit bei allen Stoffen, so ist auch die spezifische Wärme Mc_v kcal/kmol für Temperaturänderungen bei konstantem Volumen bei allen Stoffen sehr annähernd leicht angebbar, trotzdem Mc_v bei Flüssigkeiten und festen Körpern wegen der hohen Werte von K praktisch nicht in die Erscheinung treten kann. Ebenso wäre für jeden Stoff der Wert

$$\varkappa = \frac{Mc_p}{Mc_v} = \frac{Mc_p}{Mc_p - 2} \quad \ldots . \quad (4)$$

leicht angebbar, das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Stoffes, das für einige Stoffe in Übersicht II eingetragen ist. In diese Übersicht sind bei dieser Gelegenheit noch einige andere Werte eingetragen, so die „Freiheitsgrade" f der molekularen Bewegung, die nicht ganzzahlig und von der Temperatur abhängig erscheinen, ferner die Schallgeschwindigkeit c m/sek in dem Stoff nach den Tabellen von Landolt und Börnstein usw., und der entsprechende Wert c', den man als Schallgeschwindigkeit erhält, wenn man sie nach der für Gase erfahrungsgemäß gültigen Formel berechnet, und den Wert, den man daraus erhält, noch mit dem relativen Molekularvolumen des Stoffes gegen das von Wasser multipliziert. Die höheren Werte ergeben sich aus der Laplace-

Übersicht II.

Die Werte Mc_p und $Mc_v = Mc_p - 2$ nach (4) einiger Stoffe, bei den festen Stoffen nach den „Wärmetabellen" von Holborn, Scheel und Henning, ihre molekularen Freiheitsgrade $f = 2 : (\varkappa - 1)$, mit denen ihre Molekularwärmen festgestellt werden können, das Verhältnis $\varkappa = Mc_p : Mc_v$ der spezifischen Wärmen, ihr Kohäsionsdruck K at nach (3) und die Schallgeschwindigkeit c' m/sek in ihnen mit $\varkappa$ (größerer Wert) und ohne $\varkappa$, das Wärmeleitvermögen Wltg der Stoffe, bei Luft = 0,000 06, und die Schallgeschwindigkeit c nach Beobachtungen und den üblichen Rechnungsweisen.

Stoff	M	γ kg/Liter	Mc_p kcal	t	Mc_v kcal	$\varkappa$	f	K at	c' m/sek	c m/sek	Wltg
Pb	207	11,37	6,4	18	4,4	1,46	4,3	56 467	834/690	1300	0,08
			6,6	100	4,6	1,44	4,6				
Sn	119	7,29	6,2	18	4,2	1,47	4,2	84 424	1320/1140	2500	0,15
			6,7	100	4,7	1,42	4,7				
Mg	24,4	1,74	6,0	0	4,0	1,50	4,0	87 404	3500/2850	4600	0,38
Cd	112,4	8,64	6,2	18	4,2	1,47	4,2	79 998	1600/1317	2300	0,22
			6,3	100	4,3	1,46	4,3				
Zn	65,4	7,1	6,0	18	4,0	1,5	4,0	111 066	2980/2430	3690	0,27
			6,2	100	4,2	1,48	4,2				
Al	27,1	2,60	5,8	18	3,8	1,53	3,8	114 422	4450/3600	5100	0,48
			6,0	100	4,0	1,50	4,0				
Ag	107,9	10,50	5,9	20	3,9	1,52	3,9	150 327	2560/2078	2600	1,01
Au	197,2	19,21	6,1	18	4,1	1,49	4,1	202 408	2178/1785	2082	0,70
			6,1	100	4,1	1,49	4,1				
Cu	63,6	8,93	6,0	20	4,0	1,50	4,0	223 692	4840/3960	3800	0,90
Pd	106,5	11,4	6,3	18	4,3	1,46	4,3	258 642	3560/2930	3200	0,17
			6,6	100	4,6	1,43	4,6				
Ni	58,7	8,90	6,2	18	4,2	1,48	4,2	315 588	6170/5080	5000	0,14
			6,8	100	4,8	1,42	4,8				
Co	59,0	8,6	6,1	20	4,1	1,49	4,1	305 728	6000/4900	4725	—
Fe I	55,9	7,84	6,1	18	4,1	1,48	4,1	336 837	6300/5200	5123	0,15
			6,5	100	4,5	1,44	4,5				
Fe II		7,85	5,9	18	3,9	1,51	3,9				
			6,7	100	4,7	1,41	4,7				
Stahl		7,82	6,4	18	4,4	1,45	4,4				
			6,9	100	4,9	1,41	4,9				
Pt	194,8	21,39	6,2	18	4,2	1,48	4,2	348 872	3040/2500	2700	0,17
			6,4	100	4,4	1,46	4,3				
Ir	193	22,42	6,2	18	4,2	1,47	4,4	511 518	3800/3130	—	0,34
			6,4	100	4,4	1,45	4,5				
H_2O	18	1	18	20	16	1,125	16	20 328	1500/1410	1457	0,00134
C_2H_6O	46	0,794	27,7	20	25,7	1,078	25,7	1 320	1300/1240	1264	—
$C_4H_{10}O$	74	0,731	40	20	38	1,050	40	500	1490/1450	1160	—
Hg	200	13,6	6,7	20	4,7	1,43	4,66	31 500	700/584	—	0,015

Digitized by Google

schen Formel, die niederen nach der Newton-Formel, also mit $\varkappa = 1$. Das Wärmeleitungsvermögen der Stoffe, das auch angegeben ist, scheint dabei eine Rolle zu spielen. Diese Dinge sollen uns aber hier nicht weiter beschäftigen, sie mögen nur andeuten, wie vielgestaltig der hypothetisch angenommene Kohäsionsdruck K sich praktisch auswirkt.

Der Ausdruck

$$\frac{R_a}{\delta} = E_r = 10\,000\,KV = 10\,K\,\frac{M}{\gamma}\ \text{kgm/kmol} \quad . (5)$$

wäre dann die „Raumenergie" des Stoffes, oder die Raumarbeit, die in dem Stoff bei der Temperatur, der der jeweilige Wert von δ angehört, je kmol scheinbar steckt. Bei Gasen ist $\delta = 1/T$, wenn T die absolute Temperatur ist, es ist also $E_r = R \cdot T$. Geht das Gas von einem Zustand mit der Temperatur T_1 adiabatisch in einen andern Zustand mit der Temperatur T_2 über, so beträgt die adiabatische Arbeit oder die Raumenergiearbeit bekanntlich

$$E_r = \frac{R_w}{\varkappa - 1}\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right) = Mc_v\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)\ \text{kcal/kmol}$$

$$= \frac{R_a}{\varkappa - 1}\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right) = \frac{10\,000}{\varkappa - 1}\,(K_1V_1 - K_2V_2)$$

$$= \frac{10\,M}{\varkappa - 1}\left(\frac{K_1}{\gamma_1} - \frac{K_2}{\gamma_2}\right)\ \text{kgm/kmol}. \quad . . . . . (6)$$

Merkwürdigerweise zeigt sich nun, daß man mit (6) nicht nur die Gasarbeiten in der längst bekannten Weise herausrechnen kann, sondern auch Stoffarbeiten ganz im allgemeinen. Hier sollen damit die elektrischen Leistungen einiger galvanischer Elemente errechnet werden. Merkwürdig ist diese Errechnungsmöglichkeit mit (6) weniger an sich, denn die Übersichten I und II zeigen ja, daß hinter den K-Werten etwas Reelles stekt, sondern die Art des Ergebnisses ist merkwürdig, die sie liefert, weil sie die rein thermodynamischen Rechnungen direkt auf den Kopf stellt. Um das zu zeigen, sei die alte thermodynamische Rechnungsweise zur Bestimmung der EMK eines Daniell-Elements kurz vorangestellt, ehe die Rechnung mit (6) ausgeführt wird.

Zink hat beim Daniell-Element eine Lösungswärme von + 53045 kcal/kmol in Zinksulfat, Kupfer eine Lösungswärme von + 27065 kcal/kmol in Kupfersulfat, die Differenz, oder 25065 kcal/kmol = 10677690 kgm/kmol wird frei und in Elektrizität, in 9,81 × 10677690 = 104748139 Volt-Coulomb umgesetzt mit einer EMK von 104748139 : 96540000 = 1,085 Volt. Bei der Berechnung des Wirkungsgrades des Daniell-Elements wird aber gewöhnlich nicht die beim Zink frei werdende Energie als aufgewendet in Rechnung gesetzt, sondern nur in Aktion tretende Differenz, wodurch sich natürlich der Wirkungsgrad Eins ergeben muß. Das ist aber ein unzulässiges Verfahren, und Wärmemotoren bewertet man ganz anders. Nach dem bei der Bildung der Wärmebilanz von Wärmemotoren üblichen Schema hat man nur die Differenz von 25065 kcal/kmol als evtl. gewonnene Energie zu betrachten durch den Energieaufwand von 53045 kcal/kmol, der Lösungswärme des Zinks, und dann erhält man nach der thermodynamischen Rechnung als absoluten thermischen Wirkungsgrad des Daniell-Elements

$$\eta = \frac{25065}{53045} = 0{,}4725. \quad . . . . (7)$$

Nach der raumenergetischen Gleichung (6) kann man nun dasselbe herausrechnen, auch für andere Elemente ergibt die raumenergetische Rechnung numerisch ohne weiteres ein zutreffendes Resultat, wie wir gleich sehen werden, während bekanntlich die thermodynamische Rechnung oft im Stich läßt. Aber das Anschauungsbild der Vorgänge bei der Elektrizitätsentstehung wird ein ganz anderes, als bei der thermodynamischen Betrachtungsweise. Es seien nun zunächst ohne erkenntnistheoretischen Kommentar einige Elemente vorgerechnet, die Resultate sind ja schließlich praktisch die Hauptsache. Erst dann wollen wir uns die Vorgänge an sich anzusehen versuchen.

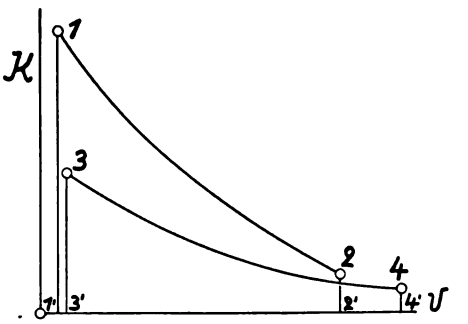


Fig. 1.

Zur Verdeutlichung der Rechnungen ist in Fig. 1 der Wert $R/\delta = K \cdot V$ in einem KV-Diagramm, wie bei Gaszustandsänderungen üblich, für Kupfer und Zink eingetragen. Nach der üblichen Anschauung ist das Zink das eigentliche arbeitende Metall. Dann könnte man schreiben, die Elektrizitätserzeugung E_e ist gleich

$$E_e = E_z - E_k\ \text{kcal/kmol}, \quad . . . . (8)$$

wenn E_z nach (6) die Raumenergieänderungen des Zinks, E_k die des Kupfers sind. Nach (6) wird dann mit $R_w = 1{,}974$

$$E_e = \frac{1{,}974}{\varkappa_z - 1}\left(\frac{1}{\delta_3} - \frac{1}{\delta_4}\right) - \frac{1{,}974}{\varkappa_k - 1}\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)\ \text{kcal/kmol}. \quad . (9)$$

In Fig. 1 sind die Zustände und ihre Änderungen von Kupfer mit den Zeigern 1 und 2, von Zink mit 3 und 4 abgebildet, die Fläche 3'344' be-

Digitized by Google

deutet offenbar E_z in (8), die Fläche 1'122' den Wert E_k. Nimmt man vorläufig an, daß die Sulfatglieder mit den Zeigern 2 und 4 aus (9) sich herausheben, so erhält man mit $\varkappa_z = 1{,}5$ nach Übersicht II und $\delta_3 = 0{,}000\,082\,2$ nach Übersicht I, ferner mit $\varkappa_k = 1{,}5$ und $\delta_1 = 0{,}000\,05$ als in Elektrizität umgesetzt

$$E_e = E_z - E_k = 48\,000 - 78\,960 = -30\,960 \text{ kcal/kmol},$$

was einer EMK von $E_e \times 426 \times 9{,}81 : 96\,540\,000 = 1{,}34$ V entsprechen würde. Der Fehler durch Vernachlässigung der Zwischenvorgänge in den Sulfaten ist also nicht groß. Nimmt man an, daß der auf thermodynamische Weise errechnete Wert der EMK der zutreffende ist, so würde also nach (9) als Elektrizitätserzeugung $E_e = 25\,065$ kcal/kmol herauskommen, und der Wirkungsgrad des Elements wäre nach (7) auf 0,4275 zu bewerten. Aus diesen zwei Gleichungen ergeben sich die beiden unbekannten Sulfatraumenergien

$$E_{k_8} = 25\,913 \text{ kcal/kmol}, \quad E_{z_8} = 20\,018 \text{ kcal/kmol}. \quad \ldots (10)$$

Soweit stimmen die Werte numerisch ganz schön, aber E_e kommt negativ heraus.

Beim Bunsen- oder auch beim Grove-Element wird ebenfalls Zink „verzehrt" unter Entstehung von Wasserstoff und Zinksulfat, und der Wasserstoff wird, so wollen wir mal zur Vereinfachung annehmen, in der Salpetersäure zu Wasser, das die Säure verdünnt. Alles übrige wird hier vernachlässigt. In Fig. 1 gehört dann Punkt 1 dem Wasser an mit $\varkappa_w = 1{,}125$ nach Übersicht II und $\delta_1 = 0{,}0002$, Punkt 2 dem Wasserstoff mit $1/\delta_2 = 293$, wenn $T = 293°$ abs. oder 20° C als die Elemententemperatur angenommen wird. Auch δ_1 entspricht dieser Temperaturannahme. Nun wird der Wert E_w in (8) oder (9)

$$E_w = \frac{1{,}974}{0{,}125}\left(\frac{1}{0{,}0002} - 293\right) = 74\,333 \text{ kcal/kmol}.$$

Der Wert von E_z ist uns aus dem vorigen Beispiel bekannt, es ist danach (vgl. (10))

$$E_z = 48\,029 - 20\,018 = 28\,011 \text{ kcal/kmol}.$$

Nun wird, wenn das Zink wieder vorangestellt wird,

$$E_e = 28\,011 - 74\,333 = -46\,322 \text{ kcal/kmol},$$

was einer EMK von $E_e \times 9{,}81 \times 426 : 96\,540\,000 = 2{,}01$ V entsprechen würde. Der Wirkungsgrad des Bunsen- oder Grove-Elements wäre dann

$$\eta = \frac{46\,322}{74\,333} = 0{,}61.$$

Als letztes Beispiel nehmen wir das Gaselement, bei dem aus 1 kmol Wasserstoff und 0,5 kmol Sauerstoff 1 kmol Wasser entsteht unter Elektrizitätserzeugung. In Fig. 1 gehört der Punkt 1 wieder dem Wasser an, das bei der Elektrizitätserzeugung entsteht, Punkt 3 aber auch, beide Punkte fallen demnach zusammen in einen. Punkt 2 ist der Wasserstoff-, Punkt 4 der Sauerstoffpunkt. Für Sauerstoff beträgt wie für Wasserstoff $1/\delta = 293$, wie zum vorigen Beispiel schon ausgeführt wurde, und der Raumenergieumsatz durch die Elektrizitätserzeugung wird deshalb nach dem vorigen Beispiel, die Anfangskomponenten vorangestellt,

$$E_e = \frac{1{,}974}{0{,}125}\left(0{,}5 \times 293 - \left(\frac{1}{0{,}0002} - 293\right)\right) = -72\,000 \text{ kcal/kmol}.$$

E_e ist hier gleich der Verbrennungswärme des Wasserstoffs[1])! Diesem Umsatz würde eine EMK des Gaselements von $E_e \times 9{,}81 \times 426 : 96\,540\,000 = 3{,}12$ V entsprechen bei einem absoluten thermischen Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}97$. In Wirklichkeit ist ja die EMK eines Gaselements bedeutend kleiner, namentlich im Dauerbetrieb, wie eigene Versuche erkennen ließen, aber die Polarisationsspannung bei der Elektrolyse des Wassers reicht etwa an den raumenergetisch errechneten Wert heran, wenn das Wasser nicht angesäuert wird. Durch Ansäuerung des Wassers fällt sogleich der Kohäsionsdruck. Reines Wasser hat bei 20° C einen Kohäsionsdruck von 20 000 at bei $\delta = 0{,}0002$, mit 4,8 % Schwefelsäure oder Lösung von 4,5 Grad Baumé steigt δ auf 0,000 287 und K fällt auf 13 841 at, und nach (6) wird die EMK = 2,08 V, mit 96 % Schwefelsäure steigt δ auf 0,000 550 und K fällt auf 2961 at, die EMK nach (6) auf 0,94 V [vgl. [2]) S. 201]. E_e ist demnach vom Grade der Ansäuerung des Wassers abhängig, auch beim Bunsen-Element, und beim Akkumulator, der ähnlich wie das Gaselement berechnet wird.

Das Ergebnis raumenergetischer Berechnungen von galvanischen Elementen ist also numerisch ganz befriedigend, nur erscheinen die Vorgänge gegen die Anschauungsbilder der thermodynamischen Betrachtungsweise auf den Kopf gestellt, weil hier negativ erscheint, was dort positiv ist. Beim Daniell-Element ist raumenergetisch das Kupfer das Agens, und zu Fig. 3 in [3]) wurde ja auch klar, wie das Kupfer infolge seines größeren Kohäsionsdruckes den Elektronenstrom hervorruft. Ist das Daniell-Element offen, so wird Zink aufgelöst unter Wärmeproduktion, wenn es in Schwefelsäure steht; sobald das Element geschlossen wird, hört die Wärmeproduktion auf auf Kosten von elektrischer Produktion, und hierbei muß man das Eingreifen des Kupfers auch als etwas Positives ansehen.

Wir wollen es hier bei den praktischen Ergebnissen bewenden lassen, bei einem Klärungsver-

[1]) Die Verbrennungswärmen zusammengesetzter Brennstoffe erhält man auf diese Weise, wenn man ihre Bestandteile einzeln berechnet, und auch berücksichtigt, was daraus wird. Für Kohlenstoff (Gaskohle) ergibt sich der richtige Wert für die molekulare Konstitution C_3 mit $c_p = 0{,}2$ und $\delta = 0{,}000\,162$, es wird $\varkappa =$ ca. 1,4.

Digitized by Google

such dieser Verhältnisse muß man sehr weit ausholen auf Gebiete, die der Elektrochemie ferner liegen, auf Verbrennungswärmen, und reine Phyik. Die Gleichung (6) ist ja nichts weiter als eine bekannte thermodynamische Beziehung, bei der nur an die Stelle der „absoluten" Temperatur T der für Gase adäquate Ausdruck $1/\delta$ getreten ist, und so viel sei hier gesagt, wenn man dem Ausdruck $1/\delta$ für T eine weitergehende Bedeutung verleiht, wodurch an der Thermodynamik des Motorentechnikers gar nichts geändert wird, da er stets mit Gasen oder Dämpfen arbeitet, so nimmt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik eine Form an, die nichts weiter ist als eine Form des Energieprinzips, er lautet dann: Wird eine Arbeit geleistet und tritt dabei eine Gegenarbeit, ein Widerstand auf, so ist der Wirkungsgrad der geleisteten Arbeit gleich der Nutzarbeit dividiert durch die aufgewendete Arbeit. Das ist nun an sich nichts Neues, aber es läßt sich zeigen, daß alle bekannten Formen des zweiten Hauptsatzes entweder unter diesen Satz hier fallen, oder daß sie schon wegen des Energieprinzips überflüssig sind. Der Satz hat den Vorteil, daß auch Motoren unter ihn fallen, die ohne Temperaturgefälle arbeiten, wie wir gesehen haben, denn galvanische Elemente sind solche Motoren. Auch die ohne Temperaturgefälle arbeitenden biologischen Motoren der Lebewesen können raumenergetisch berechnet werden. Die Entropie wird einfach ein Raumwert $S = Q \cdot \delta$.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an meine frühere Arbeit in dieser Zeitschrift über Thermoelektrizität und Kohäsionsdruck[3]), die ein neues Licht auf thermoelektrische Erscheinungen warf, wird hier gezeigt, daß man aus den differenten Kohäsionsdrucken der Stoffe auch ihre Leistungen in galvanischen Elementen numerisch findet.

(Eingegangen 11. März 1929.)

ZUR METHODIK DER WASSERSTOFFIONENKONZENTRATIONSBESTIMMUNG MITTELS DER ANTIMONELEKTRODE.

Von *J. J. Shukoff* und *G. P. Awsejewitsch.*

Die bedeutenden Vorteile von Antimonelektroden, die die p_H-Messungen ohne Sättigung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit H_2, wie es bei der Wasserstoffelektrode erforderlich ist, oder ohne Hinzufügung von Fremdstoffen, wie es bei der Chinhydronelektrode der Fall ist, ermöglichen, machen es verständlich, daß die 1923 erschienene, die Antimonelektrode betreffende Untersuchung von Uhl und Kestraneck[1]) sowie die darauffolgende Arbeit von Kolthoff und Hartong[2]) mit dem größten Interesse empfangen wurden.

Die Ergebnisse von Kolthoff und Hartong waren aber in mancher Hinsicht nicht ganz befriedigend, weil namentlich im wichtigsten p_H-Gebiet, das bei den meisten Untersuchungen am häufigsten in Frage kommt, zuverlässige Bestimmungen die größten Schwierigkeiten darboten. Als Elektrodenmaterial diente in ihren Versuchen Antimon von Kahlbaum, das in Form von zylindrigen Stäbchen angewendet wurde.

Es hat sich aber bald herausgestellt, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Antimonelektroden keine genügend zuverlässigen Resultate liefern, indem der größte Nachteil derselben darin besteht, daß es einerseits schwierig ist, solche Elektroden anzufertigen, mit denen immer dieselben gut reproduzierbaren Werte zu ermitteln wären, und daß bei denselben andererseits sich kein beständiges Potential einstellt, indem letzteres sich kontinuierlich verändert.

Dieser Umstand veranlaßte mehrere Autoren, nach solchen Bedingungen der Elektrodenherstellung zu suchen, bei denen zuverlässige beständige Werte zu erhalten wären. Es seien an dieser Stelle die Arbeiten von Snyder[1]), Kurt W. Franke und I. I. Willaman[2]), Roberts und Fenwick[3]), Brinkman und Buytendyk[4]) genannt.

Die Mehrzahl dieser Autoren brachten gleichfalls Antimonstäbchen zur Anwendung, außer Brinkman und Buytendyk, welche letztere Platindrähte mit Antimonschwarz elektrolytisch (aus einer $SbCl_3$-Lösung im Zelloidinlack) bedeckten.

Die Diskrepanz zwischen den von verschiedenen Autoren ermittelten Ergebnissen und somit die Unmöglichkeit, bestimmt zu entscheiden, welche Herstellungsart vorzuziehen ist, veranlaßte uns, eine vergleichende Nachprüfung der erwähnten Methoden vorzunehmen. Im Laufe dieser Untersuchung ist es uns aber gelungen, eine eigene ziemlich, einfache Methode auszuarbeiten, die völlig befriedigende Resultate lieferte und die wir in der vorliegenden Mitteilung beschreiben.

Vorerst muß aber auf die mit Antimonstäbchen erhaltenen Ergebnisse eingegangen werden. Diese Stäbchen stellten wir derart her, daß wir das im Tiegel geschmolzene Antimon in eine erwärmte Glasröhre einsaugten. Letztere wurde nach dem Ab-

[1]) Uhl und Kestranek, Monatsschr. Chem. **44**, 29 (1923).

[2]) Kolthoff und Hartong, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 113 (1925).

[1]) Snyder, Soil Science **26**, 197 (1928).

[2]) Franke u. Willman, Journ. Ind. Engin. Chem. **20**, 87 (1928).

[3]) Roberts u. Fenwick, Jour. Amer. Chem. Soc. **50**, 2143 (1928).

[4]) Brinkman u. Buitendyk, Biochem. Ztschr. **199**, 387 (1928).

Digitized by Google

kühlen zerbrochen, wobei glänzende spiegelglatte Antimonstäbchen erhalten wurden. Mit den auf diese Weise hergestellten Elektroden konnten keine befriedigenden Resultate erzielt werden, da ihr Potential bei den in Puffergemischen ausgeführten Messungen sich kontinuierlich veränderte. Umrühren der zu messenden Lösung brachte keine Verbesserung mit sich, obwohl dieselbe auch keinen schädlichen Einfluß auf die Messungen erkennen ließ.

Die Vermutung, es komme hierbei auf die Reinheit des Antimonpräparats an, hat sich nicht in vollem Maße bestätigt. Antimonproben, die durch verschiedenen Gehalt der für Sb üblichen Beimengungen gekennzeichnet waren, brachten so gut wie genau dieselben unbefriedigenden Resultate. Auch die Sättigung der zu untersuchenden Lösung mit Antimontrioxyd erzeugte keinen wahrnehmbaren Einfluß weder auf die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung noch auf die Beständigkeit der Potentialwerte. Nachdem wir nach verschiedenen Richtungen hin nach derartigen Elektroden gesucht hatten, mit denen, wenn auch nicht völlig, so doch nahe reproduzierbare Werte zu ermitteln wären, und die dazu noch im Laufe der Zeit keine Veränderlichkeit zeigten, versuchten wir für diese Zwecke Antimonamalgam zur Anwendung zu bringen. Einfache Bedeckung von Platin oder Gold mit Antimonschwarz erwies sich als unbequem, da letzteres am Drähtchen viel zu schlecht haftet. Wird aber die Platinoberfläche vom Sb stellenweise entblößt, so verändert sich das Potential.

Bei der Herstellung des Amalgams haben wir zu Beginn folgendes Verfahren angewandt: an eine kleine, enge, nach oben gebogene Glasröhre (Fig. 1a) wurde oben eine kleine Glasschale angeschmolzen, in deren Boden ein dünnes Platindrähtchen eingeschmolzen war, das den Kontakt mit einem Kupferdrähtchen von der einen Seite und mit einem in die Schale gebrachten Quecksilbertropfen von der anderen Seite bewerkstelligte.

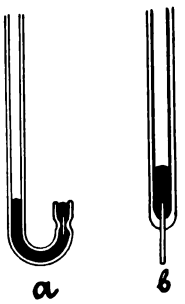


Fig. 1.

Diese Elektrode brachten wir danach in eine 25% ige Lösung von $SbCl_3$ (Kahlbaum) in trockenem Aceton neben ein als Anode dienendes Antimonstäbchen und schlossen den Strom; bei einer Stromstärke von 1 bis 2 mA. ging Antimonabscheidung auf dem Quecksilber in der Schale vor sich, wobei namentlich das Antimonamalgam entstand. Bei längerem Stromschluß traten an der Oberfläche Antimonkristalle auf.

Bei den ersten mit dieser Elektrode ausgeführten Messungen haben sich ganz befriedigende Resultate ergeben, sowohl was die Beständigkeit der Potentialeinstellung wie auch die Reproduzierbarkeit von verschiedenen Elektroden betrifft. Der Menge des im Quecksilber gelösten oder sogar an seiner Oberfläche ausgeschiedenen Antimons kommt keine besondere Rolle zu.

Diese Elektroden haben aber, außer ihrer nicht ganz bequemen Form, noch den Nachteil, daß bei unbedeutendem Umschütteln das Amalgam vermischt wird, indem Quecksilber auf die Oberfläch gelangt. Das Potential wird aber dadurch verändert. Dieser Umstand gab uns Anlaß, anstatt dieser Elektroden solche herzustellen, bei denen das Antimonamalgam an den in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähtchen gebildet wird (Fig. 1b).

Ein ziemlich starkes, etwa 1 cm langes, in eine Glasröhre eingeschmolzenes Platindrahtstück wird aus einer 2%igen $HgCl_2$ bzw. $HgNO_3$-Lösung bei einer Stromstärke von 0,4 bis 1 mA. im Laufe von 5 Sec. bis 2 Min. mit Hg bedeckt. Mehr als 2 Min. dauernde Elektrolyse ist nachteilig, da sich das Quecksilber dabei in Tropfen zusammenzieht. Der so mit einer Hg-Schicht bedeckte Platindraht wird bei gelindem Erwärmen vorsichtig getrocknet (nicht mit Filtrierpapier!), wonach er in die 25% ige $SbCl_3$-Lösung in trockenem Aceton gebracht wird. In dieselbe wird ein als Anode dienendes Antimonstäbchen eingetaucht, und zwar derart, daß die Entfernung desselben vom Platindraht ca. 2 mm beträgt, wonach ein zwischen 0,6 und 2,2 mA. starker Strom im Laufe von 20 Min. bis 4 Std., im Durchschnitt von 30 Min. geschickt wird.

Es hat sich bei unseren Versuchen herausgestellt, daß die Dauer der Antimonabscheidung keine besondere Rolle spielt. Das Antimon, das zuerst ein Amalgam bildet, später aber in Gestalt von feinen Kriställchen abgeschieden wird, haftet fest am Platin, indem es dasselbe mit dichter metallischer Schicht bedeckt.

Um die Bildung von Antimonchloroxyd zu vermeiden, muß die Elektrode bald nach Elektrolyseabschluß aus dem Gefäß entfernt und sofort in trockenem Aceton ausgewaschen werden.

Es konnte manchmal beobachtet werden, daß die Elektrode etwaige Abweichung vom erforderlichen Potential erkennen läßt, indem dies wahrscheinlich von der unvollständigen Entfernung von $SbCl_3$ und der Bildung von kleinen Mengen Chloroxyd herrührte. Derartige Elektroden zeigten aber das richtige Potential, nachdem sie mit heißem Wasser oder besser mit heißer, schwacher Sodalösung behandelt wurden. Wir empfehlen deshalb, die Elektroden nach der Acetonbehandlung für einige Minuten in heiße Sodalösung als Regel, und zwar der größeren Zuverlässigkeit wegen, zu bringen.

Schütteln bzw. Stoßen erzeugt alsbald Veränderung des Potentials, welch letzteres aber nach einigen Sekunden Ruhe wieder zum ursprünglichen Wert zurückkehrt. Dieser Umstand ist beim Arbeiten im Thermostaten zu berücksichtigen, da während der Messung das Umrühren auf kurze Zeit unterbrochen werden muß. Brinkman und Buytendyk weisen gleichfalls auf den schädlichen Einfluß vom Umrühren auf die von ihnen her-

Digitized by Google

gestellten Elektroden hin. Eine Erklärung der Ursachen dieser Erscheinung steht noch dahin.

Was nun die große Bedeutung, die einige Autoren der Sättigung der zu messenden Flüssigkeit mit Sb_2O_3 zuschreiben, anbetrifft, so konnten wir dieselbe in unseren Versuchen nicht bestätigen. Vorhergehende Umrührung der Flüssigkeit mit Sb_2O_3 rief keine Beschleunigung in der Einstellung des beständigen Potentials hervor.

In Tabelle I sind die EK unserer Elektrode wiedergegeben, die gegen $^n/_1$-Kalomelelektrode in Acetat- und Phosphatpuffergemischen gemessen wurden, indem p_H von 2,75 bis 9,19 variiert wurde. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß im gesamten von uns untersuchten Bereich die Beziehung der EMK zu p_H durch eine Gerade dargestellt wird, für die folgende Gleichung gilt:

$$E = 0{,}009 + 0{,}053\ p_H.$$

Der einer p_H-Einheit entsprechende EK-Wert, also 0,053 V, steht wie ersichtlich, dem theoretischen Wert — 0,056 V bei 14° C — ziemlich nahe.

Die Abweichungen der experimentell ermittelten Punkte von der Geraden sind nur unbedeutend. Die größte Abweichung beträgt 0,06 p_H, was als gutes Resultat anzusprechen ist, wenn man berücksichtigt, daß die Genauigkeit der Messung 0,03 p_H beträgt.

Tabelle I.

p_H der Pufferlösung Wasserstoffelektrode	Chinhydronelektrode	EK der Antimonelektrode in Volt
2,78	2,75	0,156; 0,156
—	3,78	0,210
—	4,71	0,258; 0,259; 0,259
4,87	4,90	0,269; 0,267
5,77	5,79	0,313 (0,310)
5,85	5,88	0,318; 0,318; 0,319 (0,324)
5,95	5,97	0,324 (0,328)
6,05	6,08	0,331
6,27	6,27	0,342; 0,345; 0,342; 0,342
6,41	6,39	0,352; 0,354; 0,354
6,55	6,57	0,358; 0,358
6,81	—	0,371
7,71	—	0,414; 0,415; 0,413; 0,414; 0,413 0,413; 0,416; 0,416; 0,414
8,24	—	0,442; 0,443
8,71	—	0,468; 0,471
9,19	—	0,495; 0,495; 0,496; 0,497; 0,497.

Sämtliche in der obigen Tabelle wiedergegebenen einzelnen EK-Werte für ein und dasselbe p_H sind mit Elektroden verschiedener Herstellungsart, was namentlich sowohl Amalgamierung wie auch die Dauer der Antimonbedeckung betrifft, ermittelt worden. Die ursprünglichen Elektroden, bei denen sich das Amalgam in der Glasschale befand, ergaben dieselben Werte, wie die mit Antimon bedeckten amalgamierten Platindrähte. Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf eine Elektrode mit beständigen Abweichungen, deren Ursache wahrscheinlich im ungenügenden vorausgehenden Auswaschen liegen.

Die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung war eine verschiedene, von 4 bis 30 Minuten schwankende. Es gelang uns noch nicht, aufzuklären, unter welchen Herstellungsbedingungen die Einstellung am schnellsten vor sich geht. Aber auch bei abnorm langer Einstellungszeit gelangte die Elektrode schließlich zum richtigen Potential, das sich danach längere Zeit ohne Veränderung hielt. Die Frage nach der Beschleunigung der Potentialeinstellung zu beantworten, ist neben anderen, die Anwendung der Antimonelektrode betreffenden Fragen, Aufgabe unserer weiteren Untersuchung.

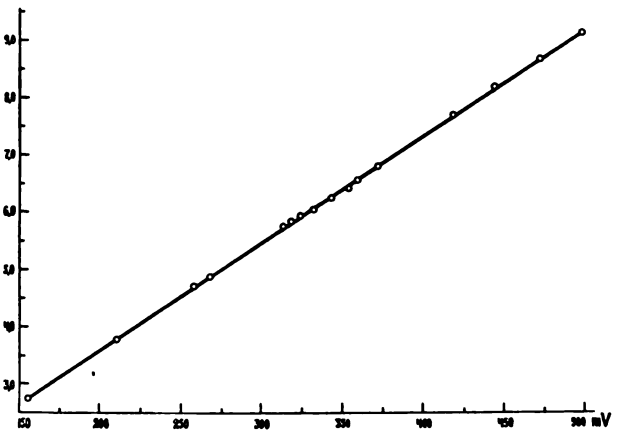


Fig. 2.

Was die Potentialbeständigkeit betrifft, so konnten wir unverändertes Potential im Laufe von etwa 5 Stunden wahrnehmen. Auch die Aufbewahrbarkeit der von uns hergestellten Elektroden erwies sich als völlig befriedigend. Wir konnten namentlich im Laufe von 6 Tagen eine ganze Anzahl Messungen mit einer und derselben Elektrode in verschiedenen Puffergemischen ausführen, ohne daß dieselbe etwaige ungünstige Veränderungen erkennen ließe.

Der Übersichtlichkeit wegen sind in Tab. II die, gegen die $^n/_1$-Kalomelelektrode gemessenen EK und dazugehörigen p_H-Werte zusammengestellt.

Tabelle II.

EMK (Millivolt)	p_H	EMK (Millivolt)	p_H
160	2,83	340	6,24
170	3,02	350	6,43
180	3,21	360	6,62
190	3,40	370	6,81
200	3,59	380	7,00
210	3,78	390	7,19
220	3,97	400	7,38
230	4,16	410	7,57
240	4,35	420	7,76
250	4,54	430	7,95
260	4,73	440	8,14
270	4,92	450	8,32
280	5,11	460	8,51
290	5,30	470	8,70
300	5,49	480	8,89
310	5,68	490	9,08
320	5,87	500	9,26
330	6,06		

Digitized by Google

Die in dieser Abhandlung wiedergegebenen Ergebnisse beziehen sich sämtlich auf Pufferlösungen. Die Anwendung der Antimonelektrode in anderen Flüssigkeiten sowie eingehendere Untersuchung der Elektrode selbst bildet den Gegenstand unserer fortgesetzten Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine neue Herstellungsart der Antimonelektrode beschrieben, die darin besteht, daß amalgamierte Platindrähte mit Sb elektrolytisch aus 25%-$SbCl_3$-Lösung in Aceton bedeckt werden.

2. Diese Elektroden sind durch Beständigkeit der Potentialeinstellung und durch gute Reproduzierbarkeit gekennzeichnet.

3. Die Beziehung zwischen EMK und p_H ist eine lineare, indem für dieselbe (gegen $^n/_1$-Kalomelelektrode) folgende Gleichung gilt

$$E = 0{,}009 + 0{,}053\, p_H.$$

1. März 1929. Laboratorium für Kolloidchemie der Universität in Leningrad.

(Eingegangen am 11. März 1929.)

ALLGEMEINE PRINZIPIEN BEI DER BETRACHTUNG VON OXYDATIONS-REDUKTIONSREAKTIONEN UND DIE FRAGE ÜBER DAS WESEN CHEMISCHER BINDUNG. I.

Von *Br. Jirgensons.*

Nach den neuesten Ansichten wird die {Oxydation / Reduktion als {Erhöhung / Erniedrigung der positiven resp. als eine {Erniedrigung / Erhöhung der negativen Wertigkeit definiert. Diese Definition erwies sich als sehr zweckmäßig und steht auch in Übereinstimmung mit den modernen Anschauungen über die chemische Bindung, die hauptsächlich von J. J. Thomson[1]) und W. Kossel[2]) begründet worden sind. Die chemischen Elemente werden in elektropositive und elektronegative eingeteilt. Die Atome der ersten werden dadurch charakterisiert, daß sie sehr leicht ihre Valenzelektronen abspalten können, wobei ein- oder mehrwertige positive Ionen entstehen (Na^+, H^+). Die Atome der elektronegativen Elemente dagegen können diese Elektronen binden, wobei negative Ionen gebildet werden (Cl^-, $O^=$). Auf Grund der elektrostatischen Anziehung kommt nun die chemische Bindung zustande.

Im Zusammenhang mit dieser Ansicht kann die Oxydation nun als Abgabe oder Entziehung der Elektronen von den neutralen Atomen oder Ionen definiert werden.

Die Frage kann also als vollständig gelöst erscheinen. In der Tat hat aber mit dieser Annahme nur ein relativ kleiner Teil der Oxydations-Reduktionsreaktionen eine Aufklärung gefunden, und zwar derjenige, wo wir es mit nur rein polaren Verbindungen ($FeCl_2$, KCl) zu tun haben. Die meisten Verbindungen werden aber als unpolare (z. B. CH_4, CO_2, CH_3OH, NH_3) bezeichnet. Obgleich auch die Ansicht herrscht, daß die beiden Bindungstypen nicht scharf abzugrenzen sind, und daß auch die unpolare Bindung durch elektrostatische Anziehungskräfte (Elektronenverschiebung) verursacht ist, — sind in der neuesten Zeit doch Ansichten entwickelt worden, nach denen in den nichtpolaren Verbindungen die beiden verbundenen Atome hinsichtlich ihrer ± Ladungen nicht mehr zu unterscheiden sind. Lewis, der als erster die Ausbildung der Elektronentheorie nichtpolarer Bindungen unternahm, hat angenommen, daß die unpolare Bindung durch Elektronenpaare (die von den Valenzelektronen beider Atome gebildet sind) realisiert wird, und schreibt z. B. so:

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:C:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$$

Lewis sowie Langmuir hatten nun angenommen[1]), daß die Bindungselektronen an bestimmten Stellen fest gebunden sind. Diese Annahme steht aber im Widerspruch mit dem Bohrschen Atommodell. In der letzten Zeit wurden nun Versuche gemacht, die Grundgedanken von Lewis und Langmuir mit der Bohrschen Theorie in Übereinstimmung zu bringen. Die Grundidee in dieser Richtung stammt von C. A. Knorr[2]). Die Knorrsche Hypothese wurde dann von E. Müller[3]), L. Pauling[4]) u. a. weiter ausgebaut. Nach Knorr ist das Wesen der nichtpolaren Bindung darin zu sehen, daß die gemeinsamen anzunehmenden Bindungselektronen beide Kerne der verbundenen Atome umlaufen. Diese Hypothese hat in weiten Kreisen der Chemiker Anerkennung gefunden. Aus den Grundprinzipien dieser Hypothese folgt aber nun, daß die beiden verbundenen Atome in ± Hinsicht vollständig gleichwertig sind. Die Bindungen z. B. in CH_4 und CO_2 sollen nach Knorr, Müller u. a. dadurch verursacht sein, daß in be

[1]) J. J. Thomson, Electricity and Matter (1903).
[2]) W. Kossel, Ann. Physik (4), **49**, 230 (1916).

[1]) G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 762 (1916); Valence and the Structure of Atomes and Molecules, Am. Chem. Soc. Monograph Series 1923; J. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 868 (1919).
[2]) C. A. Knorr, Ztschr. anorgan. Chem. **129**, 109 (1923).
[3]) E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **30**, 496 (1924); **31**, 143 (1925).
[4]) L. Pauling, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 1132 (1926).

Digitized by Google

Fällen 8 Valenzelektronen das C-Atom umfahren. Es wird geschrieben:

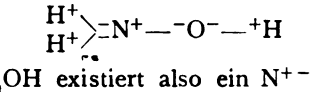
In beiden Fällen ist das C-Atom identisch, was durchaus im Widerspruch mit den Prinzipien der Oxydation steht. Im Falle CH_4 sollten die H-Elektronen näher am C-Atom sein und im Falle CO_2 sollten die Valenzelektronen des C vom C-Atom mehr entfernt sein. Mit anderen Worten: in CH_4 soll das C-Atom als mehr elektronegativ, in CO_2 dagegen als mehr elektropositiv betrachtet werden[1]). Der Übergang von $CH_4 \rightarrow CO_2$ soll mit der Verschiebung von 8 Elektronen (der Entfernung von 8 Elektronen von C) verbunden sein.

Es kann nun aber die Frage gestellt werden, ob es überhaupt möglich ist, eine Definition der $\left\{\begin{matrix}\text{Oxydation}\\\text{Reduktion}\end{matrix}\right.$ im Sinne der $\pm$ Wertigkeitswechsel und Elektronenverschiebung allgemein durchzuführen. Zieht man einige Reaktionen mit Verbindungen nichtpolaren Charakters in Betracht, so stößt man oft auf ganz formale Schwierigkeiten. Eine prinzipielle Klärung der Frage ist aber von großer Wichtigkeit, denn die Oxydations-Reduktionsreaktionen spielen in der Chemie eine hervorragende Rolle. Die nähere Betrachtung solcher Reaktionen führt zu dem Schluß, daß die Definition der $\left\{\begin{matrix}\text{Oxydation}\\\text{Reduktion}\end{matrix}\right.$ als $\left\{\begin{matrix}\text{Erhöhung}\\\text{Erniedrigung}\end{matrix}\right.$ der positiven Valenz wohl in allen Fällen anwendbar sein kann. Solche Anwendung ist aber nur dann möglich, wenn man noch einige Hilfsannahmen rein formaler Natur bei solcher Betrachtung heranzieht. Diese Hilfsannahmen werden gemacht im Zusammenhang mit einigen neuen theoretischen Ansichten über das Wesen chemischer Bindung überhaupt.

Um erstens die Schwierigkeiten zu illustrieren, sei es erlaubt, einige Beispiele anzuführen. Nehmen wir z. B. die Reaktion:

$$NH_2OH + HNO_2 = 2\,HNO + H_2O.$$

Hydroxylamin wirkt hier als Reduktionsmittel, HNO_2 als Oxydationsmittel. N in HNO_2 ist positiv dreiwertig (+ 3), da es in diesem Falle mit den negativen O-Atomen verbunden ist. (Auf Grund der Vorstellungen von Knorr ist es aber auch in diesem Falle nicht möglich, die O und N Atome in $\pm$ Hinsicht zu unterscheiden). Wieviel positive oder negative Valenzen hat N aber in NH_2OH? Aus der Konstitutionsformel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!N\text{–}O\text{–}H$ ist zu ersehen, daß auch hier N dreiwertig ist, aber + oder — dreiwertig? Nach den modernen Anschauungen über die nichtpolare Bindung läßt sich die Frage nicht beantworten. Wir können aber auch in diesem Falle den Unterschied zwischen dem mehr elektropositiven und mehr elektronegativen Charakter der Elemente ins Auge fassen. Dann wird H positiv (+) und O negativ (—). N verbindet sich hier also mit 2 positiven und 1 negativen Atom:



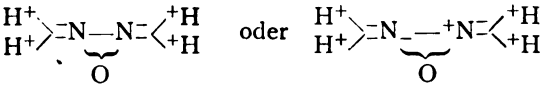
Im NH_2OH existiert also ein N^{+--}, oder N^{-}. Vom ähnlichen Standpunkt aus haben wir in HNO ein N^{+}. Also:

$$NH_2OH + HNO_2 = 2\,HNO + H_2O$$
$$-1 \qquad +3 \qquad 2\cdot(+1)$$

Die Wertigkeit des N in NH_2OH hat sich also um + 2 erhöht, die Wertigkeit des N in HNO_2 um + 2 erniedrigt.

Statt der chemischen Valenzzahl müssen wir in solchen Fällen also die Oxydationsstufenzahlen benutzen. Die Oxydationsstufenzahl eines sich oxydierenden oder reduzierenden Atoms (oder Gruppe) ist die mit entgegengesetztem Vorzeichen genommene algebraische Summe der Wertigkeiten der mit dem Atom (resp. Gruppe) verbundenen positiven und negativen Atome.

Wenn wir jetzt z. B. die Reaktion $N_2H_4 + HNO_2 = 2\,H_2O + N_3H$ betrachten, so stoßen wir auf eine neue Schwierigkeit, und zwar sind im Hydrazin zwei N-Atome miteinander verbunden. Die chemische Valenzzahl des N ist auch hier 3, wie groß aber ist die Oxydationsstufenzahl? Diese Frage läßt sich durch die Annahme lösen, daß auch die Bindung zwischen gleichen Atomen $\pm$ Bindung ist, d. h. daß die algebraische Summe der Oxydationsstufennzahlen in solchen Fällen Null ist. Im Hydrazin ist N demgemäß negativ 2-wertig, denn



Im N_3H wird N dann $-\frac{1}{3}$ wertig[1]). Bei der näheren Betrachtung vieler ähnlicher Reaktionen erwies es sich aber zweckmäßiger, nicht von der Oxydationsstufe einzelner Atome, sondern von der Oxydationsstufe des ganzen sich oxydierenden oder reduzierenden inneren Atomkomplexes zu sprechen.

Mit dieser Annahme werden die Bruchzahlen beseitigt, wobei auch der Satz in Kraft bleibt, daß die algebraische Summe der Oxydationsstufenzahlen auf beiden Seiten der Gleichung gleich und mit demselben Vorzeichen sein muß. Dieser Satz (der als Folgerung

[1]) Vgl. J. Stieglitz, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1293, 1833 (1922).

[1]) W. Böttger (Qualitative Analyse 1925, S. 334 unten) hat in ähnlicher Weise für S im Tetrationat die Wertigkeit + 2,5 berechnet.

Digitized by Google

aus der Definition anzusehen ist) dient als sicherster Weg bei der Orientierung in sehr komplizierten Fällen der Oxydation-Reduktion.

Die Berechnung der Oxydationsstufenzahlen ist ganz unabhängig von der Konstitution der Verbindung, z. B. für den Komplex N_2 in N_2H_4 haben wir die Oxydationsstufenzahl —4, für S_2 in $Na_2S_2O_8$ +4, für N_3 in N_3H —1, für C_2 in C_2H_5OH —4 usw. Den Wechsel der Oxydationsstufenzahl in der Reaktion mit N_2H_4 und

2. $C_6H_5.NO_2 + 6H = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O$

0 0

$5H = -5$ $7H = -7$

$2O = +4$

-1 $-6($ $-1-6=-7)$.

Werden bei den Oxydations-Reduktionsreaktionen freie Elemente gebildet, so muß man deren Oxydationsstufe gleich Null setzen, z. B.:

$$4KMnO_4 + 5N_2H_4 + 6H_2SO_4 = 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5N_2 + 16H_2O$$

$4K = -4$ $4S = -24$

$16O = +32$ $16O = +32$ 0

$+28$ $20H = -20$ $+8$ $(+28-20=+8)$.

HNO_2 kann man also in der folgenden Weise berechnen:

$$N_2H_4 + HNO_2 = 2H_2O + N_3H$$

-4 $+3$ -1

$(-4+3=-1)$.

Der innere Atomkomplex, der sich mit positiven oder negativen Atomen verbindet und zur Oxydation resp. Reduktion befähigt ist, kann dabei auch aus verschiedenen Atomen bestehen, wobei auch in solchem Falle die Summe der Oxydationsstufenzahlen dieser Atome bei gegenseitiger Bindung gleich Null ist. Z. B. in KCN ist der „innere" Komplex die Gruppe CN, die hier die Oxydationsstufe —1 hat.

Sind nun die Oxydations- resp. Reduktionsmittel freie Elemente, so geben diese so viel Oxydationszahlenwerte, wieviel die Summe der chemischen Valenz der Atome beträgt. Die Oxydationsmittel geben dabei immer positive, die Reduktionsmittel negative Werte, also z. B.:

1. $C_2H_5OH + 2O = CH_3.COOH + H_2O$

$6H = -6$ $4H = -4$

$1O = +2$ $2O = +4$

-4 $+4$ 0

$(-4+4=0)$.

Um noch größere Bestimmtheit und Klarheit in dem sehr bunten Tatsachenmaterial zu gewinnen, erscheint es zweckmäßig, alle Oxydations-Reduktionsreaktionen in drei große Gruppen einzuordnen:

1. Die Oxydations- (und) oder Reduktionsmittel sind freie Elemente.
2. Die Oxydations- und Reduktionsmittel sind Verbindungen.
3. Intramolekulare Oxydations-Reduktionsreaktionen.

Sind die Oxydations- oder Reduktionsmittel freie Elemente (I. Gruppe), und verbindet sich das freie Element mit einem in ± Hinsicht direkt Entgegengesetzten zur polaren Verbindung, so muß die Oxydationsstufenzahl solcher Verbindungen o gerechnet werden. Sind aber die Oxydations- und Reduktionsmittel Verbindungen (II. Gruppe), so muß man alle Verbindungen dieser Elemente resp. Gruppen auf der rechten Seite in Betracht ziehen, z. B.:

1. $H_3AsO_3 + J_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2HJ$.

$+3$ $+2$ $+5$ 0 (I. Gruppe.)

2. $HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O$

$+5$ -8 -3 0 (I. Gruppe.)

3. $\underline{KCNS} + 4J_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HJ + KJ + \underline{CNJ}$

-1 $+8$ $+6$ 0 0 $+1$

(I. Gruppe.

4. $K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3J_2 + 7H_2O$

$+12$ -6 $+6$ 0 (II. Gruppe.)

5. $\underline{CH_3.CH(OH).COOH} + 2HJ = \underline{CH_3.CH_2.COOH} + J_2 + H_2O$

$6H = -6$ $6H = -6$

$3O = +6$ $2O = +4$

0 -2 -2 0 0 (II. Gruppe.)

Digitized by Google

Intramolekulare Oxydations-Reduktionsreaktionen sind solche, wo durch Einwirkung eines vom Standpunkt der Oxydationsprinzipien neutralen Stoffes ein Teil der Moleküle einen zweiten Stoff oxydiert, ein anderer dagegen reduziert wird. Folgende Beispiele sollen diesen Fall illustrieren.

1. $\underset{-1}{KCN} + 2\,H_2O = H.COOK + NH_3$

$1\,H = -1$, $1\,K = -1$, $2\,O = +4$, -3, $+2$

2. $C_2N_2 + 2\,KOH = \underset{-1}{KCN} + \underset{+1}{KCNO} + H_2O$

$1\,K = -1$, $1\,O = +2$, $+1$, 0

3. $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$

$+4$ $\quad -2 \quad +6$

Eine solche Betrachtungsweise hat nun den Vorteil, daß es immer leicht die Koeffizienten aufsuchen kann (siehe II. Teil). In komplizierten Fällen ist es leicht, sich über die Wertigkeitswechsel zu orientieren und zu entscheiden, ob überhaupt ein Wechsel der Oxydationsstufe vorhanden ist oder nicht.

Auch komplizierte Fälle von organischen Oxydations-Reduktionsreaktionen, sowie anorganischen mit Komplexverbindungen usw. kann man mit Hilfe der oben angeführten Annahmen leicht klarstellen, z. B.:

1. $C_6H_5ONa + CCl_4 + 4\,NaOH = 4\,NaCl + 2\,H_2O + C_6H_4\langle^{OH}_{COONa}$

$5\,H + 1\,Na = -6$, $1\,O = +2$, -4; $4\,Cl = +4$; 0; 0; 0; $5\,H + 1\,Na = -6$, $3\,O = +6$, 0

2. $CHCl_3 + C_6H_5NH_2 + 3\,KOH = C_6H_5NC + 3\,KCl + 3\,H_2O$

0; $+2$; -7; 0; $0\ 0$; -5; 0; 0

3. $CH_3.OHCHOH.CH.CHOH.CHOH.CH.NH.NH.C_6H_5 + NH_2.NH.C_6H_5 =$

O; $18\,H = -18$, $5\,O = +10$, -8; $8\,H = -8$

$= CH_2OH.CHOH.CH.CHOH.CO.CH.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5NH_2 + NH_3$

O; $16\,H = -16$, $5\,O = +10$, -6; -7; -3

Gleichung der Oxydationsstufenzahlen also: $-8 - 8 = -6 - 7 - 3$.

$NH_2 \cdot NHC_6H_5$ wirkt hier oxydierend. Die Oxydationsstufe des Hydrazons wird um $+2$ erhöht, des Phenylhydrazins dagegen um $+2$ erniedrigt (entsteht Anilin und NH_3).

4. $Na_2S_4O_6 + 2\,NH_2OH + 3\,NaOH = 2\,Na_2S_2O_3 + NaNO_2 + 3\,H_2O + NH_3$

$2\,Na = -2$, $6\,O = +12$, $+10$; $6\,H = -6$, $2\,O = +4$, -2; 0; $4\,Na = -4$, $6\,O = +12$, $+8$; $+3$; 0; -3

Gleichung der Oxydationszahlen: $+10 - 2 = +8 + 3 - 3$.

5. $2\,K_3[Ni(CN)_6] + 9\,Br_2 + 6\,NaOH = 2\,Ni(OH)_3 + 4\,KBr + 6\,NaBr + 8\,\underset{+8}{CNBr}$

Oxyd.-Komplex $Ni(CN)_6$: $2 \times 2\,K = -4$; $+18$; 0; $+6$; 0; 0

Gleichung: $-4 + 18 = +6 + 8$.

Digitized by Google

Natürlich ist die oben angeführte Klassifikation, wie jede Klassifikation überhaupt, eine formale. Man kann viele Reaktionen finden, die zum Teil in die eine, zum Teil in die andere Gruppe gehören können. Z. B. die Reaktion 4 (mit $Na_2S_4O_6$) gehört zum Teil auch zu den intramolekularen (III. Gruppe). Zu solchen Reaktionen gehören z. B. auch die Oxydations-Reduktionsreaktionen mit H_2O_2.

Z. B.: $PbS + 4\,H_2O_2 = PbSO_4 + 4\,H_2O$

$-2 \quad +8 \quad +6 \quad 0$

Diese Reaktion gehört zum Teil zu der I., zum Teil zu der II. Gruppe. Die Oxydationsstufenzahl für H_2O_2 muß hier so berechnet werden, als wenn es freier O wäre.

Ferner sind Reaktionen zu finden, wo auch die Oxydationsstufenzahl eines freien Elements an der linken Seite der Gleichung Null gerechnet werden muß, z. B.:

$5\,HClO_2 + 2\,J_2 + 2\,H_2O = 4\,HJO_3 + 5\,HCl$

$+15 \quad 0 \quad 0 \quad +20 \quad -5.$

Jod wirkt hier reduzierend und die J_2-Moleküle reagieren hier so, als ob die J-Atome polar gebunden wären.

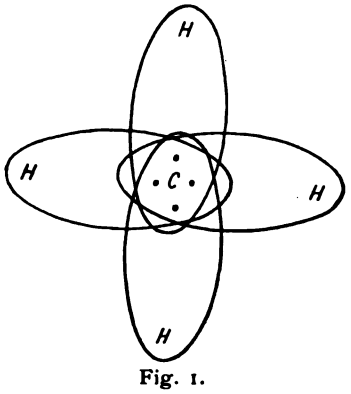


Fig. 1.

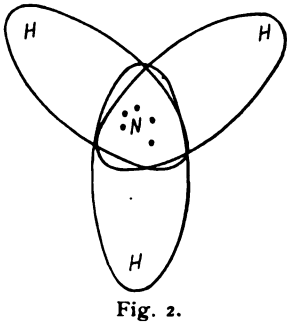


Fig. 2.

Das sind die Hauptzüge. Eine sehr große Zahl von verschiedenen Oxydations-Reduktionsreaktionen kann also von einem ganz allgemeinen Standpunkt betrachtet werden. Die polaren Bindungen brauchen dabei von den „nichtpolaren" (kovalenten) nicht unterschieden zu werden. Wir müssen die Annahme machen, daß alle Bindungen zwischen den zur Oxydation resp. Reduktion befähigten Atomen und den bestimmt elektropositiven oder elektronegativen Atomen polare Bindungen sind. (Nur die gegenseitige Bindung zwischen mehreren rein elektropositiven oder rein elektronegativen Atomen, z. B. —O—O— in Peroxyden können unpolarer Natur sein.)

Damit ist nicht gesagt, daß auch die Lage der Valenzelektronen in ionogenen und nichtionogenen Bindungen dieselbe ist. In Wirklichkeit sind ja verschiedene Zwischenstufen zwischen den echt polaren (z. B. K—Cl) und echt nichtpolaren (z. B. —O—O—) Bindungen möglich. Nur in den echt unpolaren Bindungen sind aber die beiden sich verbindenden Atome als positiv und negativ nicht zu unterscheiden. Dagegen muß z. B. die C—H-Bindung wohl als polar angesehen werden, wenigstens bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen. Bei jeder {Oxydation / Reduktion} muß in diesem Sinne eine {Entfernung / Näherung} der Valenzelektronen {von / zu} dem zu betrachtenden Atom stattfinden.

Es ist nun leicht zu ersehen, daß bei solcher Betrachtungsweise theoretische Schwierigkeiten entstehen, wenn man die oben angeführten Schlußfolgerungen in Einklang mit den modernen Ansichten über das Wesen nichtpolarer (kovalenter) Bindung bringen will. Mit der Theorie ruhender Valenzelektronen könnte man die oben angeführten Schlüsse leichter vereinigen. Diese Theorie hat aber in der letzten Zeit nicht viel Erfolg, da sie mit der Bohrschen Theorie in Widerspruch steht. Selbst Lewis hat sich in der letzten Zeit der Ansicht über die bewegten Valenzelektronen angeschlossen[1]).

Was bleibt nun übrig? Es ist ohne weiteres klar, daß die Oktettheorie fest gebundener, und noch mehr die Oktettheorie bewegter Elektronen die Oxydations-Reduktionsvorgänge zu erklären nicht imstande ist. Es sind neue theoretische Vorstellungen nötig, die die Tatsachen besser und einfacher verständlich machen können. Bei der Ausbildung solcher Vorstellungen müssen wir dabei zwei Grundideen ins Auge fassen: 1. den tatsächlichen Unterschied zwischen ionogener und nichtionogener Bindung und 2. die Bohrsche Atomtheorie.

Verfasser hat sich nun für die folgenden Annahmen entschieden:

1. Bei jeder Atombindung (im Sinne Knorrs) zwischen einem mehr elektropositiven und mehr elektronegativen Element sind bei der Bindung nur die Elektronen des elektropositiven Atoms direkt beteiligt, wobei die Elektronen beide Kerne der sich verbindenden Atome umlaufen.

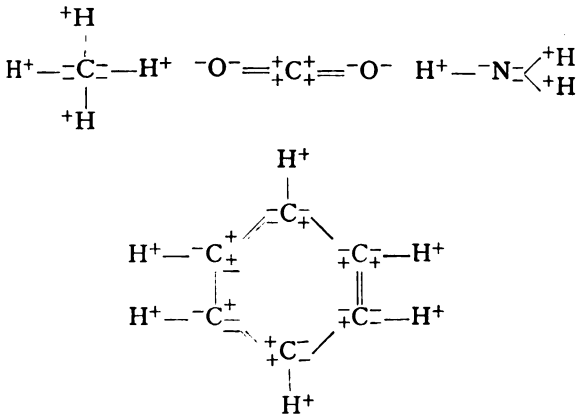
[1]) Trans. Faraday Soc. **19**, 452 (1923).

Digitized by Google

2. Die Zahl der bei der Bindung direkt beteiligten Elektronen ist gleich der Valenzzahl.

Beispiele: 1. Im CH_4 werden die Bindungen von den 4 Elektronen der 4 H-Atome verwirklicht (Fig. 1), 2. im CO_2 wird C mit O durch die 4 Valenzelektronen des C-Atoms verbunden, 3. im NH_3 wird das N-Atom mit den H-Atomen durch die 3 Valenzelektronen der 3 H-Atome gebunden (Fig. 2).

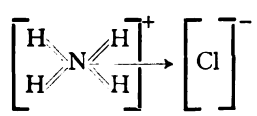
Wir müssen also von einer Durchschnittslage der Valenzelektronen sprechen. Es ist leicht zu ersehen, daß z. B. im CH_4 die Durchschnittslage der 8 Valenzelektronen des C und der H-Atome näher zum C-Atom ist, als im Falle CO_2[1]). Dabei haben wir keine Notwendigkeit, die alte Symbolik zu ändern. Für die nichtionogenen Bindungen können wir die alten Striche behalten. Es wäre aber wohl wünschenswert, die Atome im $\pm$ Sinne mit den $+$- und $-$-Zeichen zu bezeichnen, also:



Die ionogene Bindung, wo eine vollständige Übertragung der Valenzelektronen stattgefunden hat, können mit Pfeilen unterschieden werden.

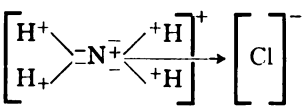
Es ist leicht zu ersehen, daß die Oxydationsstufenzahl eines Atoms (oder Gruppe) von der Zahl und Richtung der verschobenen Valenzelektronen direkt bedingt ist. In CH_4 hat C die Oxydationsstufenzahl -4, in CO_2 aber $+4$. In C_6H_6 drei C-Atome haben die Oxydationsstufe 0, die drei anderen aber -2; der ganze Komplex also -6.

Im übrigen deckt sich diese Hypothese mit der Knorrschen. Die Tatsachen, die die Knorrsche Hypothese erklärt, kann man auch mit der vom Verfasser vorgeschlagenen Annahme klarstellen. Z. B. für NH_4Cl schreibt Knorr:



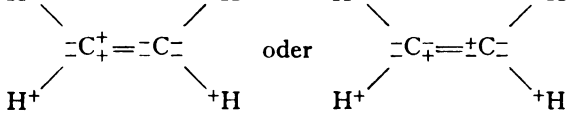
[1]) Dabei können auch die Bahnen der gemeinsamen Bindungselektronen unsymmetrisch sein, und das Elektron kann in der Nähe des einen Atoms längere Zeit bleiben als in der Nähe des anderen (siehe Teil II).

Werden vier H-Atome durch Atombindung an N angelagert, so ist es ersichtlich, daß genau wie bei den Alkalimetallen ein Elektron mehr vorhanden ist als für die Bildung einer stabilen Elektronenhülle von 8 Elektronen verbraucht werden kann. Von N wird nun ein Valenzelektron abgespaltet, wobei der NH_4^+ bildet. Wir können aber auch die N-H-Bindungen in NH_4 als polare ansehen und schreiben:



N selber hat 5 Valenzelektronen. 4 H-Atome haben nun die Tendenz, dem N auch seine 4 Elektronen abzugeben. Wir haben also ein Elektron mehr, als es für die Bildung einer Elektronenkonfiguration von 8 Elektronen nötig ist. Dieses Elektron wird nun dem Cl abgegeben.

Die vom Verfasser vorgeschlagene Hypothese kann in verschiedenen Richtungen weiter ausgebaut werden. Schon früher, z. B. J. Stieglitz[1]) hat gezeigt, daß die Annahme über die Polarität der Bindungen sehr fruchtbar sein kann. Ferner scheint es möglich zu sein, auf Grund dieser Annahme die Stabilitätsverhältnisse und die Fähigkeit zu reagieren einfach zu erklären. Die Bindung C=O in CO_2 ist zweifellos viel beständiger als z. B. die Doppelbindung C=C in C_2H_4. Es ist nun möglich, daß sich die zwei Valenzelektronen in der C=O-Bindung (in CO_2) auf einer Bahn bewegen, in der C=C-Bindung dagegen können die Valenzelektronen auf zwei verschiedenen Bahnen die beiden Kerne umfahren. Die erste Konfiguration kann viel stabiler sein als die zweite. In dem zweiten Falle können dabei die Elektronen auch verschiedene Richtung haben. Den Aufbau des C_2H_4-Moleküls können wir also in der folgenden Weise vorstellen:



I II

Zusammenfassung.

1. Die gebräuchliche Definition der {Oxydation / Reduktion als {Erhöhung / Erniedrigung der positiven resp. als {Erniedrigung / Erhöhung der negativen Wertigkeit kann man durch Annahme von einigen Hilfsprinzipien bei allen Oxydations-Reduktionsreaktionen mit anorganischen sowie organischen, polaren und nichtpolaren Verbindungen anwenden. Die Prinzipien sind folgende:

[1]) J. Stieglitz, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1293 (1922); vgl. auch Th. M. Lowry, Bull. Soc. Chim. (4) **35**, 815, 903 (1924); D. Vorländer, Ber. **52**, 263 (1919) u. a.

Digitized by Google

a) Alle Bindungen zwischen den „zentralen" zu Oxydation resp. Reduktion befähigten Atomen und den bestimmt elektropositiven resp. elektronegativen Atomen sind als ± Bindungen anzusehen. Die algebraische Summe der Valenzzahlen der beiden Atomarten (mit entgegengesetzten Vorzeichen) gibt die Oxydationsstufenzahl des zentralen Atoms.

b) Besteht eine Molekel aus mehreren Atomen, die ihre Oxydationsstufe wechseln können, so muß man von der Oxydationsstufe dieser ganzen Atomgruppe sprechen. Die algebraische Summe der Oxydationsstufenzahlen bei der gegenseitigen Bindung der einzelnen Glieder der „zentralen" Gruppe ist immer Null.

c) Sind die Oxydations- resp. Reduktionsmittel freie Elemente, so geben diese so viel positive oder negative Valenzen, wieviel die Gesamtzahl der Valenzen dieser Atome beträgt. Elektropositive Atome geben negative, elektronegative dagegen positive Valenzen.

d) Die algebraische Summe der positiven und negativen Oxydationsstufenzahlen des Oxydations- und Reduktionsmittels auf der linken Seite der Gleichung muß gleich sein der algebraischen Summe der Oxydationsstufenzahlen auf der rechten Seite der Gleichung.

Sind die Oxydations- resp. Reduktionsmittel freie Elemente, so muß die Oxydationsstufenzahl in polaren Verbindungen dieser Elemente mit den in ± Hinsicht entgegengesetzten (nicht aber mit den sich oxydierenden resp. reduzierenden Gruppen) auf der rechten Seite der Gleichung Null sein. Auch freie Elemente auf der rechten Seite der Gleichung haben die Oxydationsstufenzahl Null.

2. Verschiedene Beispiele werden angeführt und einige besondere Fälle diskutiert.

3. Die oben angeführten Annahmen wurden im Zusammenhang mit den neuesten Anschauungen über die chemische Bindung diskutiert. In bezug auf das Wesen der nichtiogenen („kovalenten") Bindung wurden dabei folgende neue Prinzipien vorgeschlagen:

a) Bei jeder „kovalenten" Bindung zwischen einem mehr elektropositiven und mehr elektronegativen Atom sind bei der Bindung nur die Elektronen des mehr elektropositiven Atoms direkt beteiligt, wobei die Elektronen beide Kerne der sich verbindenden Atome umlaufen

b) Die Zahl der bei der Bindung direkt beteiligten Elektronen ist gleich der chemischen Valenzzahl.

Riga, Lettland, Chem. Institut der Universität.

(Eingegangen: 18. März 1929.)

DAS SPANNEN UND ENTSPANNEN VON KAUTSCHUKLAMELLEN, ÜBER DIE KRITISCHE GLEITTEMPERATUR UND IHRE VERSCHIEBUNG DURCH ZUSÄTZE.

Von *M. Kröger* und *Wan-Nien Yao.*

Beim einseitigen Dehnen des Kautschuks steigt die Spannung monoton an, um schließlich im optimalen Falle der Energieaufnahme einem ausgesprochenen Sättigungswert zuzustreben. So kommt es, daß dieser Vorgang in großen Zügen einen Verlauf zeigt, der auch in anderen Fällen bei Übergängen zu Sättigungswerten auftritt, etwa wie im Falle der spezifischen Wärmen. Insbesondere gilt das von der Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe unterhalb des Curiepunktes. Dieser Vorgang hat mit unserem Dehnen gemeinsam, daß bei der Einwirkung des Feldes resp. der äußeren Kräfte molekulare Begleitvorgänge ausgelöst werden (inneres Feld) und den Gesamtverlauf in charakteristischer Weise beeinflussen. Wie gestaltet sich nun derselbe Vorgang bei andersartigen Deformationen? Im folgenden soll die Deformation von Membranen besprochen werden. Es wurde darüber vor einiger Zeit bereits berichtet[1]). Beim unbehinderten Aufblasen von Kautschukmembranen (gemessen wurde p, der Druck, und v, das verdrängte Volumen) trat beim Durchschreiten der Halbkugelgestalt ein Spannungs- und Entspannungsmaximum auf. Diesem Maximum folgt ein Minimum; schließlich wird wieder im optimalen Falle bei weiterer Deformation ein Sättigungswert angestrebt, in dessen Nähe der Bruch erfolgt[1]). Außerhalb des Sättigungsbereichs erinnert dieses Verhalten an das der Gase im fluiden Gebiet, nur sind in unserem Falle die drei Volumenwerte reell. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß man die Ergebnisse quantitativ durch eine Gleichung dritten Grades wiedergeben kann. Man kann direkt die Van der Waalssche Gleichung verwenden, wenn man an Stelle der Temperatur den Druck setzt, den eigentlichen Druck in die neuen Konstanten einbezieht und noch überdies den Ursprung der Kurvenschar in den Nullpunkt verschiebt. Man gelangt so zu der Gleichung (bezogen auf eine Temperatur):

$$(v - b)^3 - (v - b)^2 (b + ap) + cv = o,$$

wo a, b und c Konstanten sind. Doch erfaßt diese Gleichung nicht den wesentlichen Zug der Sättigung. Deshalb brauchen wir nicht dabei zu verweilen.

Das bisher Gesagte soll durch die Tabelle 1 näher beleuchtet werden.

Bei diesen Versuchen sind dieselben Hilfsmittel benutzt worden, die früher beschrieben wurden (l. c.). Der Durchmesser der Membranen betrug bei diesen

[1]) Koll.-Ztschr. **45**, 46 (1928).

[1]) Es handelt sich also, um an Bekanntes anzuknüpfen, um eine Abhängigkeit, die seinerzeit bei der Rotationswärme des Wasserstoffs theoretisch möglich erschien; Reiche, Ann. Physik **58**, 657 (1919).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Art der Energieaufnahme und Energiefassungsvermögen bei fortschreitender Vulkanisation.

Vulkanisationszeit in Sekunden (mit 3 % S_2Cl_2 in CS_2)	5	15	30	40	50	60
Volumverdrängung (cm^3)	Druck (cm Hg)					
1,2	64	72	76	84	88	88
10 bis 20	54	—	68	72	72	80
30	—	70	86	90	100	114
40	64	84	104	112	122	138
50	74	100	122	132	144	148
60	84	116	138	146	156	—
70	91	—	150	—	—	—
Bruchwerte:						
Druck:	92	122	152	150	160	148
Volumverdrängung:	72	67	71	67	69	50

und den folgenden Versuchen 1,5 cm; die Dicke der Membranen 1 mm. Es läßt sich aus der Tabelle ablesen, daß die Gesamtenergieaufnahme im optimalen Falle etwa 5 mkg pro cm^3 Kautschuk beträgt. Das ist derselbe Wert, den man bei der Längsdehnung bekommt. Früher wurde bei Verwendung nicht speziell für diese Versuche hergestellten, sondern gekauften Materials ein etwas kleinerer Wert gefunden, der also zu korrigieren ist. Diese Tatsache ist wichtig. Denn sie kann nur eine Folge davon sein, daß durch die verschiedenen Deformationen molekulare Vorgänge energetisch gleicher Art ausgelöst werden und die Größe des Arbeitsbetrages bestimmen. Es handelt sich dabei bekanntlich um Übergänge zu Ordnungszuständen. Daß dabei insgesamt gleichwertige Prozesse vorliegen, dem scheinen nun die Ergebnisse der optischen Untersuchung zu widersprechen[1]). Bei der Längsdehnung bekommt man nämlich starke zweiachsig positive Doppelbrechung. Die Lamelle zeigt schwache negativ zweiachsige Doppelbrechung. Im letzteren Falle wurde bei stärkerer Deformation stellenweise positive Doppelbrechung gefunden. Nun wurde damals in der negativen Doppelbrechung eine Formdoppelbrechung gesehen. Ist dies wirklich der Fall, so ist natürlich ein Widerspruch gegen die Auffassung der Gleichheit der molekularen Vorgänge nicht gegeben. Eigens dazu angestellte — seinerzeit schon vorgeschlagene — Röntgenaufnahmen bestätigen diese Auffassung, wie die beiden beigefügten Aufnahmen erkennen lassen. Das erste Bild bezieht sich auf das längst bekannte Faserdiagramm bei Längsdehnung; das zweite auf die lamellare Packung. Der Vergleich des letzteren mit den Aufnahmen von Mark und v. Susich[2]) an dünnen längsgedehnten Filmen zeigt, daß es sich um dasjenige Diagramm handelt, das diese Autoren bei einer Durchleuchtung senkrecht zur Dehnungsrichtung fanden. Die in unserem Falle neu auftretende Verbreiterung der Interferenzpunkte kann auf Grund der regelloseren Lagerung der doppelbrechenden Grundelemente verstanden werden. Verstärkt wird dies in Gegenwart aktiver Zusätze auftreten. Die Bedingung, daß die Grundelemente entsprechend den Versuchen von Mark dünn sein müssen, ist in unserem Falle natürlich erfüllt. Bei der offensichtlichen Gleichheit der Diagramme brauchen wir auf ihre Auswertung nicht einzugehen. Wir begnügen uns deshalb damit, die Apparatkonstanten anzugeben. Die Bilder haben Originalgröße.

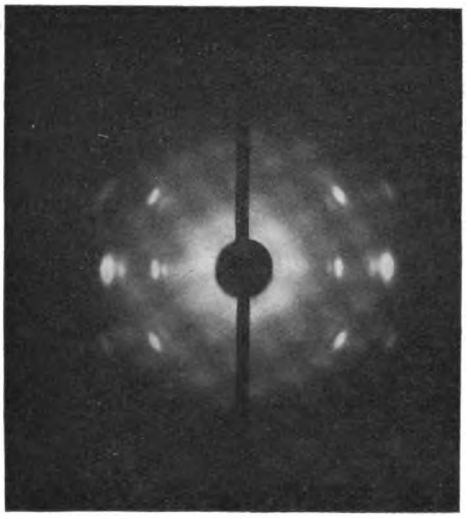


Fig. 1.

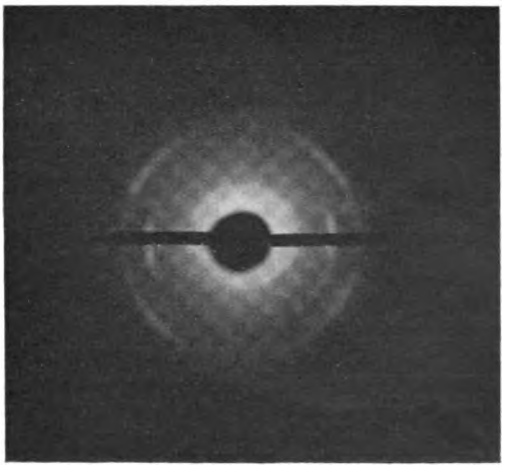


Fig. 2.

Die Aufnahmen sind gemacht mit 50 KV, Cu K($\alpha + \beta$). Entfernung Präparat—Film ca. 5 cm, Präparat—Focus ca. 15 cm, Blende 10 cm, Durchmesser beim Ein- und Austritt 0,9 mm.

Die Aufnahmen hat Herr Dr. Luft (J. G. Farbenindustrie, Wolfen) ausgeführt, dem wir dafür unseren besten Dank auch hier sagen.

Wie im Falle der Van der Waalsschen Zustandsgleichung, konnte man auch bei unseren Vor-

[1]) Koll.-Ztschr. **45**, 52 (1928).
[2]) Koll.-Ztschr. **46**, 11 (1928).

Digitized by Google

gängen eine kritische (Gleit-)Temperatur erwarten, eine Temperatur also, bei der die drei v-Werte, die jeweils zu einem p gehören, zu einem Punkte zusammenfallen. Das hat sich auch tatsächlich ergeben. Dieser Punkt liegt beim guten Vulkanisat bei etwa -55^0 C. Die Tabellen 2 und 3 geben die Einzelheiten über die Abhängigkeit der Energieaufnahme, insbesondere des Gleitens und des Energiefassungsvermögens von der Temperatur. Nach höherer Temperatur hin nimmt die Energieaufnahme rasch ab, das Minimum vertieft sich. Nach tieferer Temperatur hin ist das Verhalten zu-

Tabelle 2.

Temperatureinfluß auf die Art der Energieaufnahme und das Energiefassungsvermögen bei gleichem Vulkanisationsgrad (45 Sek. mit 3% S_2Cl_2 in CS_2).

Temperatur (Celsius) / Volumverdrängung (cm³)	49	40	36	25	18
	Druck (cm Hg)				
1,2 (Maximum)	76	78	78	80	82
10	—	66	68	—	72
20	60	64	64	70	78
30	62	64	68	76	100
40	68	70	76	90	120
50	74	80	86	104	140
60	82	90	96	118	154
70	—	—	—	138	—
Bruchwerte:					
Druck (cm Hg)	84	102	104	138	158
Volumverdrängung (cm³)	65	71	69	70	65

Tabelle 3.

Fortsetzung von Tabelle 2; die Maxima und Minima bei tieferer Temperatur.

Temperatur (Celsius)	— 28		— 35		— 47		— 57	
	v (cm³)	p (cm Hg)	v	p	v	p	v	p (at)
	0,15	16	0,25	26	0,1	26	0,3	3
	0,4	48	0,5	56	0,4	76	0,6	3,5
	0,9	82	0,75	76	0,9	124	2,5	3,7
	1,2	86	1,2	84	1,1	128		
	10	72	1,5	70	1,2	120		

nächst einigermaßen gleichmäßig. Erst bei -47^0 wird der vermehrte Energieaufwand deutlich, also in dem Temperaturbereich, in dem die spezifische Wärme beschleunigt abfällt. Bei -57^0 ist dann der Wendepunkt da.

Wir wollen uns nun mit der Energieaufnahme und dem Energiefassungsvermögen bei etwas modifizierter Deformation beschäftigen. Es kommt uns dabei darauf an, eine wenigstens teilweise Annäherung an die ebene Deformation zu erreichen und einen Übergang zu den Einflüssen der Zusätze zu gewinnen. Zu dem Zwecke verhindern wir durch Gegenstellen einer festen Wand die Entwicklung der Membran zu einer Kugelkalotte. Dann wird bei fortschreitender Deformation der Teil der Lamelle jedenfalls eben deformiert, der sich gegen diese Wand legt. Wie man aus der Tabelle 4 unter b) ersieht, wird dadurch das charakteristische Gleiten beim Durchschreiten der Halbkugelgestalt verhindert. Dabei war die feste Gegenwand 4 mm über der Ausgangslage der Membran angebracht. Wählt man die Entfernung zunehmend größer, so bekommt man natürlich auch hier einen künstlichen trivialen kritischen Gleitpunkt. Die Energiefassung ist gegenüber dem unbehinderten Vorgang vermindert. Das kann nur eine Folge davon sein, daß die ebene Deformation größere Kräfte erfordert als die der Kugelkalotte. Der gekrümmte Teil hat bereits die Sättigung erreicht und springt, während der ebene diesen Zustand noch nicht erreicht hat. Infolge des verkleinerten Krümmungsradius der gekrümmten Teile ist auch für deren Deformation der Druck erhöht. Es ist noch anzumerken, daß bei der hier betrachteten behinderten Deformation sich keineswegs ein gleichmäßiger abgeplatteter Rotationskörper ergibt, sondern daß die Tendenz besteht, an den nicht behinderten Teilen der gekrümmten Fläche Kugelflächen auszubilden. Das äußert sich darin, daß sich sechs Einschnürungen bilden — mehr oder weniger symmetrisch. Wir haben das immer wieder bekommen, können den Befund also nicht auf eine etwaige mangelhafte Befestigung der Membran durch die drei Schrauben zurückführen. Jedenfalls kommt darin erneut die besondere Bevorzugung der Ausbildung von Kugelflächen zum Ausdruck. Uns will scheinen, daß diese Bevorzugung mit jenen überraschenden Kristallisationsphänomenen im engen Zusammenhang steht (eventuell eine gemeinsame Wurzel hat), die der elastische Schwefel — niedergeschlagen auf der inneren Wand einer Glaskugel — zeigt, die früher beschrieben und im Bilde festgehalten wurden[1]). Beim Niederschlagen in Zylindern bekam man dagegen parallele Linien.

Tabelle 4.

Energieaufnahme bei Verhinderung der Ausbildung einer Kugelkalotte. Die Proben sind 40 Sekunden mit 3% S_2Cl_2 in CS_2 vulkanisiert.

a) Behinderung in der seitlichen Ausdehnung		b) Behinderung in der Höhenausdehnung	
v (cm³)	p (at)	v (cm³)	p (at)
0,3	0,5	0,3	0,5
0,8	1	0,9	1
1,2	1,1	1,2	1,5
4,2	1	1,6	2
5,1	1,5	2,4	2,5
5,7	2	2,9	3
6,3	2,5	3,5	3,5
6,9	3	4,4	4
Bruch 7,2	3,2	6,1	4,5
		8,6	5
		Bruch 10,6	5,2

Die zweite Versuchsanordnung mit Behinderung besteht in einer Verhinderung der seitlichen Entfaltung der Kugelkalotte. Die Energieaufnahme ist

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **117**, 397 (1925); siehe vor allem Tafel I.

Digitized by Google

hier noch wesentlich geringer (infolge des größeren Krümmungsradius). Hier ist der obere Teil, der für den Bruch verantwortlich ist, normal ausgebildet und bereits elastisch gesättigt, während der seitliche Teil erst mäßig beansprucht ist. Daß es überhaupt zu einem Maximum und Minimum kommt, beruht auf der Größe des Durchmessers des aufgelöteten Zylinders. Er beträgt 1,8 cm gegenüber 1,5 cm der Membran. So ist die Anfangsdeformation in weitergehendem Maße unbehindert als im ersten Beispiel. Unter diesen Umständen können die beiden hier untersuchten Deformationen nicht zu einer Messung der calorischen Größen herangezogen werden, wozu sie sich der Anordnung nach recht gut eignen würden.

Der soeben besprochenen äußeren Behinderung des Gleitens entspricht nun (auch in sachlicher Hinsicht) eine innere Behinderung durch Zusätze. Diese bedingen eine Verschiebung der kritischen Gleittemperatur zu höheren Temperaturen; je nach der „Aktivität" des Zusatzes geschieht das in verschiedenem Maße. Dabei besteht natürlich eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der Zusätze. Unter diesen Umständen ist die Verschiebung der kritischen Gleittemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgezeichnetes quantitatives Maß für die Wirksamkeit, die also durch eine Kurve wiederzugeben ist. Bezüglich der Längsdehnung gibt es ein so einfaches Kriterium bekanntlich nicht. Die Tabellen 5 und 6 sollen ein Bild davon geben, wie sich diese Verschiebung gestaltet. AlF_3 läßt noch bei Zimmertemperatur trotz hoher Konzentration ein Gleiten zu, ebenso Magnesiumhydroxyd bei kleiner Konzentration[1]). Bei höherer dagegen ist die Gleitfähigkeit verschwunden. Ruß verhält sich besonders „aktiv". Bei diesem ist bei einem Verhältnis Kautschuk zu Ruß wie 30 zu 8 die kritische Gleittemperatur auf eine Temperatur zwischen 69 und 80° C ver-

[1]) Hergestellt zufolge Koll.-Zeitschr. 47, 5 (1929).

Tabelle 5.

Einfluß von Zusätzen auf die Deformationskurven.

a) Ruß-Kautschukmischungen, 40 Sek. vulkanisiert mit 3% S_2Cl_2 in CS_2. Dicke der Proben 1,3 mm.

Kautschuksorte:	Congo	Sheet	Para	Crepe
Zusammensetzung:	30 K + 10 R	30 K + 10 R	30 K + 10 R	20 K + 10 R
Druck (at)	Volumverdrängung (cm^3)			
1	0,9	1	1	0,6
1,5	1,6	1,7	1,7	1,0
2	2,7	3,4	3,5	1,7
2,5	4,8	5,6	5,5	2,6
3	7,1	7,5	7,8	3,5
3,5	9,7	10,3	10,5	4,5
4	13,7	15,0	13,5	6,1
4,5		20	21,5	9,2
Bruchwerte:				
Druck (at)	4,1	4,5	4,8	4,5
v (cm^3)	15,9	20	25,5	9,2

b) Magnesiumhydroxyd und Aluminiumfluorid.

Substanz:	$Mg(OH)_2$		AlF_3	
Zusammensetzung:	15 K + 1,67 $Mg(OH)_2$	20 K + 10 $Mg(OH)_2$		30 K + 10 AlF_3
Vulkanisationszeit:	20 Sek.	10	45	20
Dicke der Probe:	1,25 mm	0,7	0 8	0,6
Volumverdrängung (cm^3)	Druck (cm Hg)			
0,6	60	50	64	50
1,2	72	64	86	61
2	—	84	112	—
4	—	102	132	—
5	68	—	140	59
10	70	—	—	64
15	78	—	—	76
Bruchwerte:				
Druck	82	102	142	80
Volumverdrängung:	17	4	6	18

Tabelle 6.

Beeinflussung der Maxima und Minima durch Zusatzkonzentration und Temperatur; Ruß als Zusatz. Die Proben sind 40 Sekunden mit 3% S_2Cl_2 in CS_2 vulkanisiert.

Zusammensetzung:	30 K + 8 R		30 K + 6 R									
Temperatur (Celsius):	80		69		66		49		32		16	
	v (cm^3)	p (cm Hg)	v	p	v	p	v	p	v	p	v	p
	1	82	1	138	1	124	0,9	120	1	124	1	124
	1,5	122	1,3	140	5,5	122	1,2	124	1,5	128	1,5	128
	2	128	1,8	142	7,5	122	4,2	123	2	130	2	132
	5	126	2,3	144	8,5	124	6,2	128	4	140	4	152
	7	128	5,3	156	9,5	126	7,2	132	—	—	—	—
	9	130	6,2	160	—	—	—	—	—	—	—	—

Zusammensetzung:	30 K + 4 R						30 K + 2 R					
Temperatur (Celsius):	65		49		31		16		69		16	
	v	p	v	p	v	p	v	p	v	p	v	p
	1	102	0,9	114	1	128	1	100	1	92	1	120
	1,5	104	1,4	112	1,5	126	3	108	4,2	88	1,2	122
	6	102	1,9	112	5	126	4	112	7	92	1,5	124
	8	106	9	116	8	132	—	—	9	94	8	116
	10	118	10	118	9	148	—	—	—	—	9	122
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	126

Digitized by Google

schoben. Bei Verminderung der Rußmenge auf die Hälfte sinkt diese Temperatur auf etwas über die des Zimmers. Es scheint also in großen Zügen eine lineare Abhängigkeit zu bestehen. Infolge der Größe der Differenzen genügen zur Charakterisierung auch so grobe Angaben, wie wir sie hier gemacht haben.

Dem soeben beschriebenen Einfluß der Temperatur in Gegenwart von Zusätzen ist ein variierender Vulkanisationsgrad äquivalent: einer höheren Temperatur entspricht ein unfertiges Vulkanisat und umgekehrt einer tieferen ein Übervulkanisat. Das ergibt sich zwangsläufig auf Grund der bei der Längsdehnung festgestellten Tatsache, daß ein Zusatz erst durch Vulkanisation (jeder Art) aktiv wird. Es wird Sache weiterer Versuche sein, diese Abhängigkeiten quantitativ festzustellen.

Der Gruppe der Zusatzvulkanisate sind auch die Mehrzahl der Heißvulkanisate zuzurechnen infolge ihres Gehaltes an hochdispers ausgeschiedenem, überschüssigem Schwefel.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß das unbehinderte Aufblasen von Membranen zu angenäherten Kugelkalotten eine durch Gleiten besonders bevorzugte Deformation darstellt. Die ebene Deformation erfordert größere Kräfte. Die Energieaufnahme ist bei der unbehinderten Entwicklung der Kugelkalotte ebenso groß wie bei der Längsdehnung (5 mkg pro cm³). Trotz Verschiedenheit der äußeren Deformation sind also die die Deformation begleitenden molekularen Prozesse die gleichen. Das zeigt auch das optische Verhalten. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Gleitens ergab eine „kritische Gleittemperatur". Sie wird durch Zusätze nach höheren Temperaturen verschoben, woraus sich ein quantitatives Maß für deren „Aktivität" ergibt.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen: 13. März 1929).

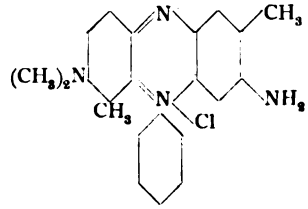
ÜBER EINEN FALL VON ADSORPTIONSRÜCKGANG.

Von *H. Freundlich* und *L. L. Burgeß*.

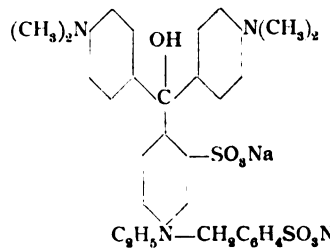
(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie.)

Der Adsorptionsrückgang ist bisher noch nicht häufig untersucht worden; am eingehendsten einige Fälle basischer Farbstoffe, die an den Flocken koagulierter As_2S_3- bzw. S-Sole adsorbiert waren[1]). Gelegentlich mikrodokimastischer Messungen[2]) fiel auf, in wie hohem Grade das dabei entstehende PbS seinen Flockungszustand und damit seine spezifische Oberflächengröße verändert. Unter Umständen füllt es anfangs fast das ganze Zentrifugierglas aus, während es nach einigen Tagen nur noch einen geringen kristallinischen Bodensatz bildet. Man durfte erwarten, daß bei dieser starken Änderung adsorbierte Stoffe in die Lösung zurücktreten würden. Dieses war in der Tat der Fall, und es sollen im folgenden die dabei gewonnenen Erfahrungen mitgeteilt werden.

In den früher untersuchten Beispielen hat man Sole benutzt, die koaguliert wurden. PbS gibt nun nur sehr verdünnte kolloide Lösungen. Wir verzichteten daher darauf, sie herzustellen, und versuchten den Adsorptionsrückgang an Flocken zu verfolgen, die man beim Fällen einer Pb-Acetatlösung mit einer Na_2S-Lösung erhält. Hat man so den Vorteil, daß man über verhältnismäßig große Mengen des Adsorbens verfügt, so muß man andererseits den Nachteil mit in Kauf nehmen, daß die Anwesenheit von Fremdstoffen — eines kleinen Überschusses des einen Ausgangsstoffes bzw. die des gebildeten Na-acetats — nicht zu vermeiden ist. Man mußte also für die Adsorption Stoffe nehmen, die diesen Fremdstoffen gegenüber unempfindlich waren. Farbstoffe waren als Adsorptive wieder empfehlenswert, weil der Adsorptionsrückgang dann leicht, nämlich colorimetrisch zu verfolgen ist. Es fanden sich einige Farbstoffe, die sich verwenden ließen, und zwar benutzten wir Rhodulinviolett



und Echtsäureviolett 10 B



Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

In einen 500 cm³ fassenden Rundkolben brachte man 200 cm³ einer etwa $^1/_{10}$ mol. Pb Acetatlösung, die erforderliche Menge Farbstofflösung und so viel Wasser, daß nach Zugabe der 200 cm³ $^1/_{10}$ mol. Na_2S-Lösung die

[1]) Freundlich u. Schucht, Ztschr. physikal. Chem. **85**, 660 (1913); Freundlich u. Hase, ebendort **89**, 417 (1915).

[2]) Sie wurden von Herrn Dr. K. Söllner ausgeführt gelegentlich der Untersuchung der oligodynamischen Wirkung [siehe Freundlich u. Söllner, Biochem. Ztschr. **203**, 1 (1928)].

Digitized by Google

gesamte Flüssigkeitsmenge 450 cm³ betrug. Das Pb-Acetat-Farbstoffgemisch und die Sulfidlösung wurden für sich im Thermostaten vorgewärmt, und dann die Sulfidlösung zu der Bleisalzlösung gegossen. Durch den doppelt durchbohrten Gummistopfen ging in der Mitte ein Glasrührer, durch die andere Öffnung pipettierte man von Zeit zu Zeit die zu untersuchenden Proben. Es wurde stets so stark gerührt, daß das PbS gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt war. Das in den Proben enthaltene PbS entfernte man durch Auszentrifugieren und bestimmte dann den Farbstoffgehalt mit einem Colorimeter in der Art des Dubosqschen auf etwa 3% genau. Es befanden sich im Thermostaten drei derartige Kolben mit gleichen Rührvorrichtungen, so daß drei Versuche nebeneinander ausgeführt werden konnten. Die verwendeten Präparate — außer den Farbstoffen — waren rein „zur Analyse" (Kahlbaum), die Farbstoffe enthielten keine anorganischen Verunreinigungen.

Mit dem basischen Farbstoff Rhodulinviolett führten wir nur drei Versuchsreihen aus, die in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Es bedeutet c_0 die Konzentration des Farbstoffes in Mikromolen[1]) im Liter, die sich nach dem Verdünnen bei Abwesenheit eines Adsorbens errechnen würde, a_0 die je g PbS anfänglich adsorbierte Farbstoffmenge. (Pb-Acetat) ist die Pb-Acetat-Konzentration vor dem Verdünnen; die für die Adsorption in Frage kommende PbS-Menge betrug durchweg etwa 4,87 g. R.-G. ist die Rührgeschwindigkeit in Umdrehungen in der Minute.

Tabelle 1.
Adsorptionsrückgang von Rhodulinviolett an PbS.
$t = 20°$; R. G. = 160; (Pb-Acetat) = 0,1018 Mol. i. l.
$c_0' = 111{,}1$ Mikromol i. l. $c_0'' = 144{,}4$ Mikromol i. l.
$a_0' = 8{,}87 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$ $a_0'' = 11{,}75 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$
$c_0''' = 177{,}7$ Mikromol i. l
$a_0''' = 13{,}9 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$

t (Minuten)	c' (Mikromol i. l)	c'' (Mikromol i. l)	c''' (Mikromol i. l)
0	0	0	0
20	0	0	0
40	0	0	0
60	0	0	0
90	0	0	Spur
140	Spur	Spur	2,6
200	2,1	2,3	5,1
290	3,3	4,1	6,7
350	3,6	4,5	10,0
440	4,5	4,8	10,6
1440	6,5	6,9	15,4
1580	7,5	7,8	17,4
4350	14,8	15,8	25,1
4600	—	—	26,6
5800	15,4	17,5	27,5

Eingehender haben wir das Erhalten des sauren Farbstoffs Echtsäureviolett geprüft. Untersucht man doch damit zum erstenmal den Adsorptionsrückgang bei einem Ion, daß die gleiche Ladung trägt wie das Adsorbens; das PbS ist ja sicher negativ geladen. In Tabelle 2 finden sich zwei unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Versuchsreihen, die zeigen sollen, wie weit derartige Messungen übereinstimmen.

[1]) Mikromol = Millionstel Mol.

Tabelle 2.
Adsorptionsrückgang von Echtsäureviolett an PbS.
Vergleich zweier Versuche.
$t = 20°$; R. G. = 160; (Pb-Acetat) = 0,1015.
$c_0 = 56{,}0$ Mikromol i. l.
$a_0 = 5{,}19 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$

Versuch 1		Versuch 2	
t (Minuten)	c (Mikromol i. l)	t (Minuten)	c (Mikromol i. l)
0	0	0	0
15	0	15	0
30	13,8	30	8,2
50	16,6	50	13,8
70	20,9	75	21,6
95	25,8	100	26,1
125	28,9	130	29,8
160	32,4	180	34,2
220	33,3	260	39,2
340	37,2	320	40,0
400	40,0	380	43,0
460	43,4	440	47,3
520	49,3	480	48,8
1500	50,0	1500	48,4
		Als Endwert genommen	48,6

Das Rühren übt nur einen geringen Einfluß aus, wie Tabelle 3 lehrt. In ihr sind zwei sonst gleiche Versuchsreihen mit R. G. von 110 und 240 Umdrehungen in der Minute eingetragen; eine dritte, hier nicht mit aufgeführte, mit einer Rührgeschwindigkeit von 160 lag in ihren Werten dazwischen.

Tabelle 3.
Adsorptionsrückgang von Echtsäureviolett an PbS.
Einfluß der Rührgeschwindigkeit.
$t = 20°$; (Pb-Acetat) = 0,1015.
$c_0 = 65{,}4$ Mikromol i. l.
$a_0 = 6{,}06 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$

R. G. = 110		R. G. = 240	
t (Minuten)	c (Mikromol i. l)	t (Minuten)	c (Mikromol i. l)
0	0	0	0
15	0	15	0
30	15,7	30	15,5
60	31,0	60	24,2
90	36,7	90	34,4
120	37,9	120	37,2
150	40,4	165	41,2
240	45,2	240	50,9
300	47,3	300	55,9
360	49,3	360	57,1
420	59,2	420	56,7
1470	54,4	1470	55,1
		Als Endwert genommen	56,2

In den Tabellen 4 und 5 sind Messungen mitgeteilt, die bei 20 bzw. 25° mit verschiedenen Farbstoffkonzentrationen ausgeführt worden sind.

Digitized by Google

Tabelle 4[1]).

Adsorptionsrückgang von Echtsäureviolett an PbS. Einfluß des Farbstoffgehalts.

$t = 20^0$; R. G. = 160; (Pb-Acetat) = 0,1015.

$c'_0 = 43{,}1$ Mikromol i. l. $c''_0 = 65{,}4$ Mikromol i. l

$a'_0 = 3{,}99 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$ $a''_0 = 6{,}06 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$

t (Minuten	c' (Mikromol i. l)	c'' (Mikromol i. l)
0	0	0
15	0	0
30	7,4	8,9
50	11,9	16,0
75	20,2	18,9
100	24,5	21,4
130	28,5	27,3
180	31,5	34,0
260	37,4	41,4
320	39,6	44,4
380	39,8	50,6
440	39,4	54,8
1500	39,2	56,7
Als Endwert genommen	39,5	

macht anfangs praktisch nichts aus, auch die erreichten Endwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich; nur in dem letzten Teil des Anstiegs ist vielleicht ein Einfluß in dem Sinne vorhanden, daß bei raschem Rühren der Farbstoff etwas schneller abgegeben wird. Auch der Einfluß der Farbstoffkonzentration ist nicht eben stark. Aus Tabelle 5 kann man ableiten, daß einer Zunahme der anfänglich adsorbierten Menge um das zwei- bis dreifache, von 2,39 auf 6,06, eine Abnahme der Inkubationszeit um die Hälfte, von 30 auf 15 Minuten, entspricht. Im Einklang hiermit wurden in zwei nicht ausführlich mitgeteilten Versuchsreihen — bei 25^0 und einer R. G. von 240 — bei dem höheren Wert $a_0 = 8$ eine Inkubationszeit von etwa 5 Min., bei einem $a_0 = 10$ eine von praktisch 0 gefunden. Der Adsorptionsrückgang vollzieht sich stets verhältnismäßig schnell; 90% der zurückgegebenen Menge treten in 170 bis 470 Min. in die Lösung zurück. Auch der Anstieg der Geschwindigkeit mit der Temperatur ist nach Tabelle 2, 4 und 5 nicht groß. Charak-

Tabelle 5.

Adsorptionsrückgang von Echtsäureviolett an PbS. Einfluß des Farbstoffgehalts und der Temperatur.

$t = 25^0$; R. G. = 160; (Pb-Acetat) = 0,1015.

$c'_0 = 25{,}8$ Mikromol i. l $c''_0 = 34{,}4$ Mikromol i. l $c'''_0 = 43{,}1$ Mikromol i. l $c''''_0 = 65{,}4$ Mikromol i. l

$a'_0 = 2{,}39 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$ $a''_0 = 3{,}19 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$ $a'''_0 = 3{,}99 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$ $a''''_0 = 6{,}06 \frac{\text{Mikromol}}{\text{g PbS}}$

t (Minuten)	c' (Mikromol i. l)	t (Minuten)	c'' (Mikromol i. l)	t (Minuten)	c''' (Mikromol i. l)	t (Minuten)	c'''' (Mikromol i. l)
0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	15	0	15	0	15	0
30	0	30	0	30	10,8	30	20,6
45	6,6	45	7,0	45	11,3	50	22,2
75	7,2	75	8,0	75	12,7	70	31,6
100	10,7	100	12,4	100	16,5	95	33,1
135	13,3	135	13,8	140	21,9	125	35,3
200	13,8	200	21,3	200	30,0	160	38,7
310	20,8	310	27,0	310	38,4	220	43,8
365	23,8	365	30,9	365	36,3	340	50,6
420	27,0	420	32,8	420	35,3	400	50,0
505	24,2	505	31,6	505	34,8	460	52,1
1470	24,2	1470	32,2	1470	39,2	520	55,5
1500	23,8	1500	32,6	1500	38,7	1500	57,1
Als Endwert genommen	24,0	Als Endwert genommen	32,3	Als Endwert genommen	39,0		

In allen untersuchten Fällen erwies sich der zeitliche Verlauf als „autokatalytisch"; auf eine „Inkubationszeit", in der kein Farbstoff in der Lösung nachweisbar ist, folgt ein sehr rascher Anstieg seiner Konzentration und dann ein langsamen Zustreben dem Endwert[2]) zu. Betrachtet man zunächst die Versuche mit Echtsäureviolett näher, so fällt auf, daß die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges gegenüber äußeren Einflüssen nur wenig empfindlich ist. Das Rühren teristisch ist ferner, daß ein sehr großer Teil des zugesetzten Farbstoffes in die Lösung zurücktritt; als Durchschnitt aller Messungen 89,2%, mit den äußersten Werten von 83,2 und 93,9%.

Dies alles macht den Eindruck, als käme es auf einen Vorgang an, der sich an den einzelnen Teilchen selbst abspielt, bei dem es sich also nicht um ein Zusammentreten von Teilchen handelt. Man denkt etwa an die Umwandlung von amorphem PbS in kristallinisches. Dafür spricht zunächst, daß das Rühren fast gar keinen Einfluß ausübt, vielleicht nur einen geringen- gegen Ende, wenn es gilt den Farbstoff von den letzten, sich umwandelnden Teilchen in der Flüssigkeit zu ver-

[1]) Zu dieser Gruppe von Versuchen gehört als dritter Versuch 2 der Tabelle 2.

[2]) Ist der Endwert als solcher in den Tabellen nicht bezeichnet, so ist es einfach der letzte gemessene Wert.

Digitized by Google

teilen. Gering ist auch der Einfluß der Konzentration des Farbstoffs auf diese Kristallisationsgeschwindigkeit — abgekürzt K. G. —, weil seine Anionen kaum unmittelbar der Oberfläche des PbS anliegen dürften. Über den Temperaturkoeffizienten läßt sich nicht viel aussagen. Die K. G. ist ja oft in einem großen Temperaturbereich konstant, während sie in anderen ausgeprägt ansteigt oder abfällt.

Sehr deutlich ist der Unterschied im Verhalten des sauren Farbstoff Echtsäureviolett und des basischen Rhodulinviolett (s. Tab. 1). Bei letzterem vollzieht sich der Adsorptionsrückgang etwa 10 mal langsamer; 90% der zurückgegebenen Menge treten in 4000 bis 4350 Minuten in die Lösung zurück. Auch die schließlich abgegebene Menge ist viel kleiner, nur 12 bis 16% der Gesamtmenge. Es ist dies gleichfalls im Einklang mit der Auffassung des Vorganges als einer K. G. namentlich, wenn man die Erfahrungen von Marc[1]) berücksichtigt. Nach diesen ist die Hemmung der Kristallisation durch Farbstoffe um so ausgesprochener, je stärker der Farbstoff die Kristalle anfärbt. Die schließlich am PbS bei den Endkonzentrationen adsorbierten Farbstoffmengen betragen beim Rhodulinviolett 8,8 bis 13, 9 Mikromol je g PbS, während sie beim Echtsäureviolett nur 0,2 bis 1 Mikromol je g PbS betragen. Freilich könnte man es als einen Widerspruch zu dieser Auffassung betrachten, daß die Inkubationszeit mit wachsender Farbstoffkonzentration nicht zunimmt, sondern eher abnimmt, während man doch annehmen möchte, daß die K. G. und damit die Geschwindigkeit des Rückganges mit wachsender Farbstoffkonzentration abnehmen sollte. Aber die Versuche mit Echtsäureviolett weisen darauf hin, daß die Abnahme der Inkubationszeit nicht notwendig eine Zunahme der Geschwindigkeit im ganzen Verlauf des Rückganges bedeutet. Dies lehren die Ergebnisse der Tabelle 2 und 5. Vielleicht überlagern sich zwei Vorgänge: die K. G., die eine Abnahme der Geschwindigkeit mit steigendem Farbstoffgehalt verlangen würde, und der Umstand, daß es bei kleinen Farbstoffkonzentrationen viel länger dauert, bis die Oberfläche des Adsorbens an Farbstoff gesättigt wird, und damit viel länger, bis merkliche Mengen Farbstoff an die Lösung abgegeben werden können. Unter diesen Verhältnissen ist es wohl kaum zweckmäßig zu versuchen, den gesamten Verlauf des Vorganges durch eine Gleichung wiederzugeben. Es bewährte sich übrigens keiner von den einfachen Ansätzen, nach denen man einen autokatalytischen Verlauf zu berechnen pflegt.

Bezüglich der Adsorption der Farbstoffe sei noch folgendes bemerkt. Für die schließlich adsorbierten Mengen von Rhodulinviolett galt die gewöhnliche Adsorptionsisotherme mit einem Exponenten $^1/_n$ gleich 0,8. Die schließlich adsorbierten Mengen Echtsäureviolett liegen nicht so regelmäßig; am ehesten läßt sich ein Adsorptionsisotherme mit einem Exponenten von etwa 1 verwenden. Die vom Rhodulinviolett schließlich adsorbierten Farbstoffmengen sind von der gleichen Größenordnung wie sie Paneth und Thimann[1]) bei der Adsorption basischer Farbstoffe wie Methylenblau an PbS-Pulver gefunden haben; z. B. $850 \cdot 10^{16}$ Moleküle je g PbS beim Rhodulinviolett, gegen $712 \cdot 10^{16}$ Moleküle beim Methylenblau HB.

Vergleicht man schließlich diese Ergebnisse mit den älteren an HgS- und S-Solen mit basischen Farbstoffen gewonnenen, so stimmen sie einmal darin überein, daß der Verlauf stets autokatalytisch erscheint. Im Einklang mit ihnen ist ferner, daß bei den basischen Farbstoffen, Neufuchsin und Auramin, die bei der Adsorption an HgS bzw. S untersucht wurden, der zeitliche Verlauf im allgemeinen langsamer ist, von derselben Größe wie bei unseren Messungen am Rhodulinviolett. Ausgeprägt sind aber auch einige Unterschiede. Bei den älteren Versuchen war viel ausgesprochener, daß die Geschwindigkeit des Rückganges mit wachsender Farbstoffkonzentration stark zunimmt, die Inkubationszeit also abnimmt. Wir glauben nicht, daß die stoffliche Verschiedenheit der untersuchten Gebilde hieran die Schuld trägt. Eher folgender Umstand:

Unter unseren Bedingungen wird das PbS von vornherein koaguliert; man ging ja nicht von dem Sol aus, sondern von Lösungen, die sehr rasch einen ausgeflockten Niederschlag geben[2]). Bei den älteren Versuchen wurde dagegen ein Sol durch den Farbstoff selbst koaguliert. Ein Koagulationsvorgang überlagert also den von uns angenommenen Kristallisationsvorgang. Es kam ja bei den älteren Versuchen vor, daß man Schwierigkeit hatte, den zeitlichen Anfangspunkt festzustellen, weil die Farbstoffkonzentrationen im Anfang über eine längere Zeit abnahmen, bis ein minimaler Wert erreicht wurde, von dem aus der Anstieg wieder erfolgte. Die Koagulationsgeschwindigkeit hängt aber bekanntlich stark von der Koagulatorkonzentration ab, sie läßt sich oft in merklichen Konzentrationsbereichen proportional einer hohen Potenz der Konzentration berechnen[3]), wie dies auch bei den früheren Versuchen für die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges der Fall war. Der starke Einfluß der Farbstoffkonzentration ist

[1]) Marc u. Wenk, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 112 (1910); Marc ebendort **73**, 708 (1910).

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **57**, 1215 (1924).

[2]) Es soll damit nicht gesagt sein, daß sich nicht möglicherweise auch beim PbS noch ein Koagulationsvorgang im zeitlichen Verlauf bemerkbar macht. Vielleicht beruht darauf die oben erörterte Abnahme der Inkubationszeit mit steigendem Farbstoffgehalt. Aber dieser Einfluß ist jedenfalls sehr viel geringer als in den älteren Versuchen.

[3]) Siehe Paine, Kolloidchem. Beih. **4**, 25 (1913); Ishizaka, Ztschr. physikal. Chem. **83**, 97 (1913); Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 64 (1916); Freundlich und Basu, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 203 (1925).

Digitized by Google

also wohl ihrem Einfluß auf die Koagulationsgeschwindigkeit zuzuschreiben. Ebenso möchten wir aus diesem Umstand z. T. den viel höheren Temperaturkoeffizienten herleiten, den Freundlich und Schucht bei dem Adsorptionsrückgang des HgS-Soles mit Neufuchsin gefunden haben. Freilich ist hierbei vielleicht noch zu berücksichtigen, daß sich in diesem Temperaturbereich das instabile schwarze HgS mit merklicher Geschwindigkeit in die stabile rote Form verwandelt.

Zusammenfassung.

1. Unter geeigneten Bedingungen aus Pb-Acetat- und Na_2S-Lösungen gefälltes PbS ändert seine spezifische Oberflächengröße sehr stark; am PbS anfänglich stark adsorbierte Farbstoffe werden daher im Laufe der Zeit an die Flüssigkeit zurückgegeben, es tritt ein Adsorptionsrückgang ein.

2. Es wurde die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges bei der Adsorption des basischen Farbstoffes Rhodulinviolett und des sauren Farbstoffes Echtsäureviolett verfolgt; bei ersterem untersuchte man nur den Einfluß der Farbstoffkonzentration, bei letzterem auch den der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur.

3. In allen Fällen war der zeitliche Verlauf „autokatalytisch"; auf eine Anfangskonzentration des Farbstoffs von praktisch null, die längere Zeit andauerte, folgte ein sehr rascher Anstieg der Farbstoffkonzentration in der Lösung, die allmählich dem Endwert zustrebte.

4. Beim Echtsäureviolett war die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges von äußeren Umständen wie Farbstoffkonzentration, Rührgeschwindigkeit und Temperatur nur wenig abhängig. Es wurde dieses damit gedeutet, daß man wahrscheinlich die Geschwindigkeit der Kristallisation des PbS verfolgte.

5. Die Geschwindigkeit war beim Echtsäureviolett viel größer als beim Rhodulinviolett. Auch dies ließ sich damit erklären, daß der nach Marc reichlicher adsorbierte Stoff die Kristallisationsgeschwindigkeit stärker hemmt als der schwächer adsorbierte. Die Kationen des basischen Farbstoffes Rhodulinviolett werden in der Tat von dem negativen PbS erheblich stärker adsorbiert als die Anionen des sauren Farbstoffes Echtsäureviolett.

6. Der Unterschied zwischen unseren Messungen und älteren Messungen des Adsorptionsrückganges an HgS- und S-Flocken mit basischen Farbstoffen wird damit erklärt, daß man in den letzteren Fällen nicht von einem aus echter Lösung ausgefällten Adsorbens ausging, sondern von dem Sol, das zunächst durch den Farbstoff koaguliert wurde. Bei den älteren Versuchen mißt man also nicht nur die Geschwindigkeit einer Kristallisation, sondern auch die einer Koagulation.

Auch an dieser Stelle möchten wir Herrn Dr. K. Söllner für seine Mitarbeit bestens danken.

(Eingegangen 18. März 1929.)

AKTIVATOR, PROMOTOR ODER VERSTÄRKER.

EIN BEITRAG ZU DER VON HERRN DIREKTOR DR. MITTASCH ANGEREGTEN DISKUSSION ÜBER NOMENKLATUR KATALYTISCHER ERSCHEINUNGEN.

Von *E. Pietsch.*

Für die Wirkungssteigerung eines Katalysators durch Zusatz eines Fremdstoffes liegen in der Fachliteratur die Bezeichnungen Aktivator, Promotor und Verstärker vor. Um eine Entscheidung zwischen diesen drei vorliegenden Ausdrücken im Sinne einer möglichst ausschließlichen Verwendung des einen herbeizuführen, regt Herr Mittasch[1]) eine Diskussion an, wobei er selbst dem von ihm bereits 1910 in die Literatur eingeführten Worte „Aktivator" den Vorzug gibt.

Abgesehen davon, daß die Ausdrücke „Aktivierung" und „aktivieren" bereits für energetische Prozesse in Molekülen und Atomen belegt worden sind, sollte unter dem Begriff der „Aktivierung" eine Wirkungssteigerung eines bereits wirksamen oder durch irgendwelche Manipulationen wirksam gemachten („aktivierten") Stoffes durch physikalische Operationen verstanden werden. Demgemäß dürfte es zweckmäßig sein, unter „Aktivierung" eines Stoffes lediglich alle diejenigen Operationen zusammenzufassen, die seine Wirksamkeit als Katalysator bei gleicher stofflicher Zusammensetzung steigern. Unter „Aktivität" wären dann alle diejenigen Faktoren zusammenzufassen, die den jeweiligen Zustand des Katalysators ausdrücken, wie Vorbehandlung, Korngröße, seine elektrischen und magnetischen Eigenschaften, also alles Dinge, die bei einem einmal vorgegebenen Material infolge Behandlung alle möglichen Werte annehmen können. Unter „Aktivierung" soll also nicht die Wirkungssteigerung durch Zusatz eines Fremdstoffes begriffen werden, der als wichtige Sondererscheinung auch eine eigene Bezeichnung zukommen soll.

Eine solche Bezeichnung könnte man in dem charakteristischen für das englische Sprachgebiet geprägten Ausdruck „Promotor" sehen, der das Typische der Erscheinung gut zum Ausdruck bringt und den ich infolgedessen auch in der deutschen Ausgabe der „Reaktionskinetik gasförmiger Systeme" von Hinshelwood wählen zu sollen glaubte. Dieser Ausdruck hat den Vor-

[1]) A. Mittasch, Ztschr. Elektrochem. **35**, 96 (1929).

Digitized by Google

zug internationaler Verständlichkeit (englisch: the promoter, to promote; französisch: le promoteur, promouvoir), besitzt aber im Deutschen leider die große Unannehmlichkeit, keine brauchbaren Verbalformen zu gestatten (promovieren!), so daß man häufig zu Umschreibungen gezwungen ist; dadurch erhält, was ich in der Folge als besonderen Mangel empfand, die deutsche Ausdrucksweise eine unschöne Schwerfälligkeit.

Als besonders glücklicher erscheint mir der Vorschlag von G.-M. Schwab, diese Erscheinung als „Verstärkerwirkung" zu kennzeichnen. Dieser Ausdruck vereinigt den Vorzug der Eindeutigkeit in dem ganzen in Frage stehenden Gebiet mit der Möglichkeit, mühelos brauchbare Substantiv- und Verbalformen abzuleiten. So sind z. B. die Ausdrücke- verstärkte Katalysatoren, einfache-, wechselseitige Verstärkerwirkung, Wechselverstärkung, Verstärkung von Hydrierung, selektive Verstärkung durchaus verständliche und eindeutige Wortbildungen.

So wünschenswert es an und für sich ist, in jedem Falle eine eindeutige internationale Nomenklatur zu haben, und so sehr auch das überragende Verdienst Mittaschs um die Auffindung dieser wichtigen Erscheinung anerkannt werden muß, so sollte doch in diesem Falle, wegen der sprachlichen Schwierigkeiten im Deutschen der Ausdruck „Verstärker" vor dem Ausdruck „Promotor" und vor dem nicht eindeutigen „Aktivator" den Vorzug verdienen.

Berlin, den 11. März 1929.

(Eingegangen den 14. März 1929.)

STROMDICHTESPANNUNGSKURVEN IM RESTSTROMGEBIET.

(Bemerkungen zu der Arbeit der Herren W. J. Müller und Konopicky[1].)

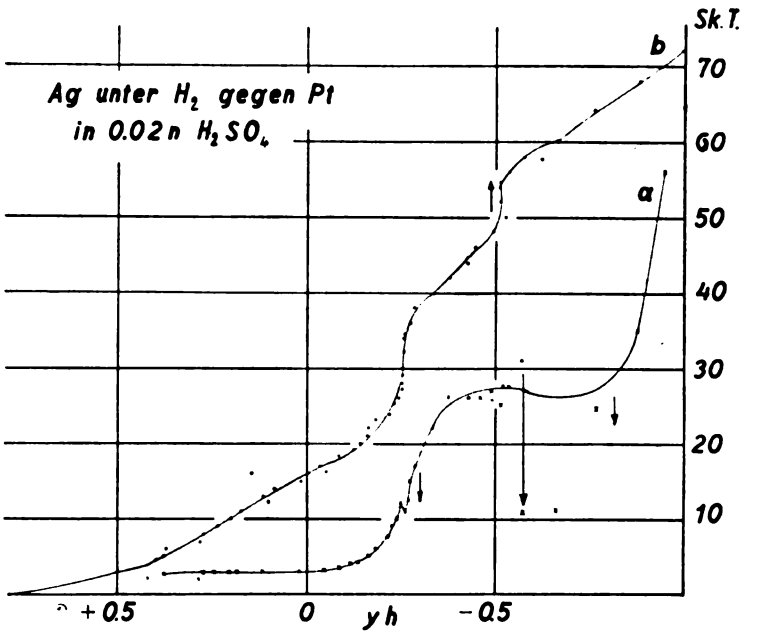
Von *E. Liebreich* und *W. Wiederholt.*

In einer im Dezemberheft dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit teilten die Herren W. J. Müller und Konopicky Untersuchungen mit, die sie im Reststromgebiet bei verschiedenen Metallen durchgeführt haben.

Die unter Wasserstoff aufgenommenen Kurven zeigen einen regelmäßigen Verlauf im Reststromgebiet parallel zur Abszissenachse, die bei Zutritt von Sauerstoff aufgenommenen mehr oder weniger einen unregelmäßigen Verlauf. Dieser besteht darin, daß der Anstieg der Stromstärke in zwei Stufen erfolgt: die erste liegt im Reststromgebiet, die zweite entspricht dem normalen Anstieg bei beginnender Wasserstoffentwicklung. Zwischen beiden Stufen scheint die Stromstärke Neigung zu besitzen, sich zu senken.

Die Verfasser haben diesem auffallenden Verlauf der Kurven in sauerstoffhaltigem Elektrolyten keine besondere Beachtung geschenkt. Die von ihnen beobachteten Unregelmäßigkeiten sind indes mit den von uns[2]) beobachteten identisch, wie wir in Nachstehendem zeigen werden.

Wir nahmen an einem Silberdraht nach unserer alten Versuchsanordnung (vgl. Fig. 1 der Arbeit der Herren Müller und Konopicky), bei der wir ferner noch ein geeignetes Amperemeter mit einer Empfindlichkeit von 1 Sk. T. $= 4{,}37 \cdot 10^{-6}$ zwischen Zelle und Nebenschluß einfügten, unter Wasserstoff Aufnahmen von Stromspannungskurven im Reststromgebiet auf. Durch die Anbringung des erwähnten zweiten Amperemeters haben wir, indem wir dem Einwand der Herren Müller und Konopicky entsprachen, gleichzeitig auch die tatsächlich durch die Zelle fließenden Stromstärken gemessen, während wir mit dem (wie früher) im Hauptstromkreis liegenden Amperemeter Werte erhalten, die der an die Zelle von außen angelegten Gegen-EMK proportional sind. Letztere brauchen den ersteren nicht unbedingt proportional zu sein, so z. B. im Falle einer chemischen Veränderung der Oberfläche der Elektroden.



Für Kurve *a* 1 Sk.-Teil $= 4{,}37 \times 10^{-6}$ Amp.
„ „ *b* 1 Sk.-Teil $= 2{,}5 \times 10^{-5}$ Amp.

Fig. 1.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 840 (1928).

[2]) Ztschr. Elektrochem. **30**, 263 (1914); **31**, 6 (1925); **34**, 28 (1928).

Digitized by Google

Von den in nebenstehender Figur wiedergegebenen kathodischen Reststromkurven ist die mit *a* bezeichnete diejenige, bei der als Ordinaten die an dem unmittelbar neben der Zelle liegenden Amperemeter abgelesenen Stromstärken aufgetragen sind, also die Stromstärken, die — wie bei den Herren Müller und Konopicky — tatsächlich durch die Zelle flossen; für die mit *b* bezeichnete Kurve sind dagegen, wie in unseren früheren Arbeiten, die an dem im Hauptstromkreise liegenden Amperemeter abgelesenen Werte als Ordinaten aufgetragen, Abszisse ist in beiden Fällen das Potential der Silberelektrode, bezogen auf die Wasserstoffelektrode.

Kurve *a* entspricht völlig dem Verlaufe der Kurven, wie sie von den Herren Müller und Konopicky bei Sauerstoffgehalt der Elektrolyten gefunden wurden. Kurve *b* zeigt die typischen Unregelmäßigkeiten, wie wir sie stets bei den kathodischen Reststromkurven fanden[1]).

Der Vergleich der Kurven *a* und *b* zeigt ohne weiteres, daß der erste stufenförmige Anstieg bei der Kurve *a* und die darauffolgende starke Tendenz des Stromes zu niedrigeren Werten herabzugehen, der von uns nachgewiesenen Aktivierungsperiode mit der darauf folgenden Neigung der Elektrode zur Bildung dünner Deckschichten entspricht.

Bemerkenswert und noch aufzuklären ist nur noch, warum wir die Unregelmäßigkeiten nicht nur in sauerstoffhaltigen Elektrolyten, entsprechend den Aufnahmen der Herren Müller und Konopicky, sondern auch unter Wasserstoff fanden. Wir teilten bei unseren Veröffentlichungen bereits mit, daß Sauerstoff und ebenso der Zusatz von Oxydationsmitteln die Erscheinungen verstärken; hinzufügen möchten wir noch, daß unter Wasserstoff die Unregelmäßigkeiten bei der ersten Aufnahme vielfach nur schwach, bei Wiederholung an derselben Elektrode jedoch stärker auftraten. Es wäre nicht völlig von der Hand zu weisen, daß möglicherweise diese Beobachtung durch eine allmähliche Diffusion von Sauerstoff von der Anode her zur Kathode zu erklären wäre, andrerseits ist es aber auch möglich, daß bei Wiederholung des Versuches durch eine gewisse Aufrauhung der Oberfläche die Reaktionsfähigkeit derselben erhöht wird. — Diese letzte Frage beabsichtigen wir in Kürze zur Entscheidung zu bringen.

(Eingegangen 4. April 1929.)

[1]) Vgl. die Kurve für Ag; Ztschr. Elektrochem. **34**, 31 (1928).

SAMMELREFERATE.

RADIOAKTIVE METHODEN IN DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE.

Von *I. Estermann.*

Die Entdeckung der Radioaktivität hat nicht nur unsere Kenntnisse über den Bau der Atome und die Natur der chemischen Elemente wesentlich bereichert, sondern sie hat auch neue Methoden hervorgebracht, die, ohne der Erforschung radioaktiver Probleme selbst zu dienen, sich für Untersuchungen auf anderen Wissenschaftsgebieten, z. B. der Physik, Chemie, Biologie usw. vorzüglich eignen. Über die Anwendung dieser Methoden auf dem Gebiet der physikalischen Chemie und über die dabei erhaltenen Ergebnisse soll nachstehend berichtet werden.

I. Prinzip der Methode.

Die radioaktiven Methoden beruhen auf der außerordentlich empfindlichen Nachweis- und Identifizierungsmöglichkeit für radioaktive Substanzen und zum großen Teil auch auf der Tatsache der Isotopie.

Nachweis und Identifizierung. Der Nachweis radioaktiver Elemente erfolgt in der Regel durch die ionisierende Wirkung der ausgesandten α-, β- oder γ-Strahlen. Die Empfindlichkeit dieser Methoden ist so groß, daß z. B. vom Radioelement Thorium C noch 10^{-17} g für eine genaue qualitative und quantitative Untersuchung ausreichen. Die Identifizierung der Radioelemente kann durch die Untersuchung der Art und der Härte (Absorptionskoeffizient) der Strahlung und in vielen Fällen sehr bequem durch die Messung der Halbwertszeit[1]) des betreffenden Elements erfolgen. Die Halbwertszeiten der für die zu beschreibenden Versuche in Betracht kommenden Radioelemente sind in Tabelle 1 wiedergegeben, ebenso die Arten der von diesen Elementen ausgesandten Strahlen.

Die Untersuchung der Strahlen erfolgt mit Hilfe eines Elektrometers mit angebauter Ionisationskammer, schon einfache Goldblattelektrometer genügen vollständig. Eine Beschreibung geeigneter Elektrometermodelle sowie der Versuchsmethodik

[1]) Die Radioelemente zerfallen unter Aussendung von α- oder β-Strahlen in das auf sie in der Zerfallsreihe folgende Element nach dem Zerfallsgesetz

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

wo N die Zahl der vorhandenen Atome zur Zeit t, N_0 die Zahl zur Zeit o und λ die Zerfallskonstante bedeuten. Da die Intensität dieser Strahlung der Zahl der zerfallenden Atome proportional ist, gilt für die Strahlungsintensität I ein entsprechendes Gesetz $I = I_0 \cdot e^{-\lambda t}$. Da jedoch das Zerfallsprodukt ebenfalls Strahlen aussenden kann, ist der beobachtete Intensitätsverlauf meist komplizierter. Sowohl α- wie β-Zerfall kann von der Aussendung von γ-Strahlen begleitet sein, für die hier zu beschreibenden Methoden spielen jedoch die γ-Strahlen keine Rolle. Zwischen der Zerfallskonstante λ und der Halbwertszeit T_H, d. h. derZeit, nach der die Hälfte der zur Zeit $t = o$ vorhandenen Atome zerfallen ist, besteht die Beziehung $T_H = \frac{\ln 2}{\lambda}$. Die Strahlungsintensität und damit die Empfindlichkeit der Nachweismethode ist ungefähr umgekehrt proportional der Halbwertszeit.

Digitized by Google

findet sich z. B. bei Bothe und Paneth in Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden[1]).

Isotopie. Bei der Einordnung der Radioelemente in das periodische System kommt vielfach eine größere Anzahl von Elementen auf denselben Platz, teilweise mit gewöhnlichen Elementen zusammen. Derartige „isotope" Elemente haben gleiche Kernladung und Elektronenzahl und stimmen infolgedessen in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch den Elektronenaufbau bedingt sind, überein (Valenz, Linienspektrum, Molekularvolumen u. a.). Sie unterscheiden sich voneinander dagegen durch ihre Kerneigenschaften, im wesentlichen also durch die Masse, die radioaktiven Konstanten und einige andere, für uns weniger wichtige Größen, z. B. Bandenspektren und Verdampfungsgeschwindigkeit. Tabelle 1 zeigt die beiden letzten Reihen des periodischen Systems, in denen die Radioelemente enthalten sind, mit allen Isotopen.

Radioelemente als Indicatoren[2]). Da die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften isotoper Elemente völlig identisch sind, kann man ein Radioelement an Stelle seines inaktiven Isotops benutzen, um dessen physikalisches und chemisches Verhalten zu untersuchen. Vielfach ist man auch so vorgegangen, daß man einen bestimmten Betrag des Radioelements mit einer Probe des inaktiven Isotops vermischt hat. Dadurch können noch Bruchteile dieser Probe, die chemisch und spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind, mit Hilfe des Elektrometers untersucht und sogar quantitativ bestimmt werden. Nicht alle radioaktiven Isotopen sind als Indicatoren gleich gut geeignet. Im allgemeinen ist es wünschenswert, Indicatoren zu haben, von denen noch sehr geringe Mengen nachweisbar sind. Da jedoch die Halbwertszeit um so kleiner wird, je stärker die Strahlung ist, so sind hier Grenzen gezogen. Die wichtigsten Indicatoren sind für Blei RaD und ThB, für Wismut RaE und ThC und für Thorium UX_1. Als radioaktive Indicatoren im weiteren Sinne kann man darüber hinaus solche Radioelemente ansehen, die zwar nicht mit dem untersuchten Element isotop sind, aber trotzdem zur Untersuchung seiner Eigenschaften verwendet werden können, z. B. kann man eine Emanation als Indicator für irgendein Gas bei der Prüfung der Dichtigkeit gummierter Stoffe benutzen. Schließlich kann man auch kurzlebige Isotope als Indicatoren für radioaktive Elemente mit großer Halbwertszeit verwenden.

[1]) F. Paneth und W. Bothe, Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, II Band, 2. Hälfte, S. 1027—1047, Berlin 1925.

[2]) Weitere Einzelheiten über radioaktive Indicatoren, besonders über ihre Anwendung in der Chemie, s. b. F. Paneth, Ztschr. ang. Chem. 42, 189 (1929).

II. Anwendungen der Methode.

1. Bestimmung der Löslichkeit. Eine der einfachsten Anwendungen der Indicatorenmethode war die Bestimmung der Löslichkeit des Bleichromats[1]). Als Indicator für Blei diente Radium D, bei späteren Versuchen[2]) Thorium B. Zu einer Lösung von etwa 10^{-6} g dieser Substanz in Wasser wurde eine Lösung von rund 10 mg $PbCl_2$ hinzugegeben, das Blei wurde mit Kaliumbichromat gefällt, abfiltriert, gewaschen und im Thermostaten bei 25° 24 Stunden lang mit 100 cm³ Wasser geschüttelt. Durch Vergleich der Aktivität dieser gesättigten Lösung von radioaktiv indiziertem Bleichromat mit der Aktivität der ursprünglich zur Aktivierung der $PbCl_2$-Lösung benutzten Radium-D-Lösung konnte die Löslichkeit des Bleichromats in Wasser bei 25° zu $6 \cdot 10^{-4}$ g/l oder $2 \cdot 10^{-7}$ Mol/l bestimmt werden. Eine analog ausgeführte Bestimmung der Löslichkeit des Bleisulfids ergab $3 \cdot 10^{-4}$ g/l. Der Vorteil der Indicatorenmethode vor den anderen zur Löslichkeitsbestimmung benutzten Methoden, insbesondere vor der Leitfähigkeitsmethode, besteht darin, daß unabhängig von etwaigen Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elements gemessen wird. Es sei hier bemerkt, daß Auerbach und Pick[3]) aus Gleichgewichtsversuchen für die Löslichkeit des Bleichromats $1{,}4 \cdot 10^{-7}$ Mol/l erhielten, Kohlrausch ermittelte aus der Leitfähigkeit den Wert $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ Mol/l. Auch die Lösungsgeschwindigkeit von Blei und Wismut in unendlich dünner Schicht und in Abhängigkeit von der H-Ionen-Konzentration konnte durch Verwendung von Thorium B und Thorium C als Indicatoren untersucht werden[4]). Die Lösungsgeschwindigkeit in Salpetersäure wächst ebenso wie bei dickeren Schichten mit der Säurekonzentration, der Verminderung der Viscosität und verhält sich bei Blei und Wismut wie die absoluten Löslichkeiten dieser Substanzen. Das Vorhandensein von Blei-Ionen in der Lösung vermindert die Lösungsgeschwindigkeit des Blei-Isotops Thorium B, ohne jedoch die des Wismut-Isotops Thorium C zu beeinflussen.

2. Untersuchung elektrolytischer Ionen. Die Untersuchung des Austauschs von Atomen desselben Elements zwischen zwei verschiedenen Verbindungen kann dadurch erfolgen, daß die Atome der einen Verbindung durch Zusatz eines radioaktiven Isotops gekennzeichnet werden. So konnten Hevesy und Rona[4]) zeigen, daß zwischen Bleichlorid und Bleinitrat in Lösung ein Austausch der Bleiatome erfolgt. Sie versetzten

[1]) G. v. Hevesy und F. Paneth, Ztschr. anorgan. Chem. 82, 322 (1913).

[2]) G. v. Hevesy und E. Rona, Ztschr. physikal. Chem. 89, 303 (1915).

[3]) F. Auerbach und H. Pick, Arb. Gesundheitsamt 45, 166 (1913).

[4]) G. v. Hevesy und E. Rona, Ztschr. physikal. Chem. 89, 294 (1915).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Radioaktive Isotope mit den Atomgewichten, Strahlen und Halbwertszeiten[1]).

Periode	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V	Gruppe VI	Gruppe VII	Gruppe VIII (o)
VI	Z = 79 Au 197,2 stabil	Z = 80 Hg 200,6 stabil	Z = 81 Tl 204,4 stabil AcC'' 206 (β) 4,76 m ThC'' 208 (β) 3,2 m RaC'' 210 (β) 1,32 m	Z = 82 Pb 207,2 stabil RaG 206 stabil ThD 208 stabil AcD 206 stabil RaD 210 (β) 16 a ThB 212 (β) 10,6 h AcB 210 (β) 36,1 m RaB 214 (β) 26,8 m	Z = 83 Bi 209,0 stabil RaE 210 (β) 4,85 d ThC 212 (α, β) 60,8 m RaC 214 (α, β) 19,5 m AcC 210 (α, β) 2,16 m	Z = 84 Po 210 (α) 136 d RaA 218 (α) 3,05 m ThA 216 (α) 0,14 s AcA 214 (α) 0,002 s AcC' 210 (α) 10^{-8} s RaC' 214 (α) 10^{-7} s ThC' 212 (α) 10^{-11} s	Z = 85	Z = 86 RaEm 222 (α) 3,81 d ThEm 220 (α) 54,5 s AcEm 218 (α) 3,9 s
VII	Z = 87	Z = 88 Ra 226 (α) 1580 a MsTh 1 228 (β) 6,7 a AcX 222 (α) 11,2 d ThX 224 (α) 3,64 d	Z = 89 Ac 226 (β) 20 a MsTh 2 228 (β) 6,2 h	Z = 90 Th 232,1 (α) $2 \cdot 10^{10}$ a Jo 230 (α) 10^5 a RdTh 228 (α) 1,9 a UX_1 234 (β) 23,8 d RdAc 226 (α) 18,9 d UV 230 (β) 25,5 h	Z = 91 Pa 230 (α) ca 10^4 a UX_2 234 (β) 1,15 m UZ 234 (β) 6,7 h	Z = 92 UI 238,2 (α) $4,5 \cdot 10^9$ a U II 234 (α) $2 \cdot 10^6$ a		

[1]) Bei der Bezeichnung der Halbwertszeichen bedeuten a = Jahre, d = Tage, h = Stunden, m = Minuten, s = Sekunden.

eine radioaktiv mit Thorium B indizierte Lösung von Bleinitrat mit einer äquivalenten Menge von festem inaktiven Bleichlorid, ließen dieses durch Erwärmen in Lösung gehen und wieder auskristallisieren. Dann zeigte es sich, daß die Aktivität der Lösung auf die Hälfte gesunken war, während das auskristallisierte Bleichlorid den Rest der Aktivität erhalten hatte. Die ursprünglich im Bleinitrat enthaltenen Thorium-B-Atome hatten sich also gleichmäßig zwischen Nitrat und Chlorid verteilt; hierin liegt auch ein Beweis für die elektrolytische Dissoziation der Salze. Analoge Versuche wurden von Hevesy und Zechmeister[1]) angestellt. Sie fanden, daß ein Austausch der Bleiatome erfolgt zwischen:

aktivem Bleinitrat und inaktivem Bleichlorid in Pyridin,

aktivem Bleiformiat und inaktivem Plumboacetat in Wasser,

aktivem Plumboacetat und inaktivem Plumbiacetat in Eisessig,

aktivem Plumbiacetat nnd inaktivem Plumboacetat in Eisessig.

Bemerkenswert ist besonders der Austausch des Bleis zwischen der zweiwertigen und vierwertigen Form. Dagegen konnte kein Atomaustauch festgestellt werden, wenn das Blei in der einen Verbindung an Kohlenstoff gebunden war, z. B. zwischen:

aktivem Bleichlorid und inaktivem Tetraphenylblei in Pyridin,

aktivem Plumboacetat und inaktivem Tetraphenylblei in Amylalkohol,

aktivem Bleinitrat und inaktivem Diphenylbleinitrat in Amylalkohol.

In diesen Verbindungen ist also kein ionogen

[1]) G. v. Hevesy und L. Zechmeister, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 410 (1920).

Digitized by Google

gebundenes Blei vorhanden. Ebenso wenig findet ein Austausch statt zwischen Blei-Ionen und stark alkalischen Lösungen von Plumbiten und Plumbaten, da in diesen Lösungen keine freien Blei-Ionen in nennenswerter Konzentration vorhanden sind. Auch im festen Bleisesquioxyd behalten die Bleiatome ihre Oxydationsstufe bei[1]). Die Herstellung radioaktiv indizierter Bleiverbindungen erfolgte bei all diesen Versuchen in der Weise, daß eine Bleifolie in Thoriumemanation über einem Radiothorpräparat exponiert wurde, dann wurde sie mit dem darauf befindlichen Niederschlag in Salpetersäure gelöst und zur Darstellung der benutzten Bleiverbindungen verwendet.

Untersuchungen von Paneth und Benjamin[2]) betreffen das Verhalten der Ionen von Polonium und Wismuth. Beim Tellur hatte Le Blanc[3]) nachgewiesen, daß es sowohl positive wie negative elementare Ionen in Lösung senden kann („Zwitterelement"). Es lag nun nahe, das Polonium als nächsten Verwandten des Tellur in gleicher Weise zu untersuchen und zum Nachweis der anodischen und kathodischen Löslichkeit die Radioaktivität des Elements zu benutzen. Lösungsversuche mit Thorium C lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß auch das Wismut zu den Zwitterelementen gehört, d. h. daß es wie Tellur und Polonium sowohl positive wie negative Ionen zu bilden vermag. Mit Hilfe radioaktiver Indicatoren kann man die elektrolytische Abscheidung unwägbar geringer Mengen eines Metalls, die schon vor der Erreichung der Zersetzungsspannung erfolgt, bequem verfolgen[4]).

3. Bestimmung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit. Unter dem von Maxwell in die kinetische Theorie der Materie eingeführten Begriff der Selbstdiffusion versteht man die Annahme, daß die Atome eines Gases oder einer Flüssigkeit sich nach denselben Gesetzen untereinander bewegen, die für die Diffusion in einem fremden Medium gelten. Diese Selbstdiffusion kann man jedoch experimentell nicht untersuchen, da man die einzelnen Atome eines Elements nicht voneinander unterscheiden kann. Man mußte sich daher damit begnügen, die Diffusion eines Elements in ein sehr ähnliches, z. B. von Gold in Blei, zu untersuchen. Die radioaktive Indicatorenmethode gestattet es jedoch, gewisse Atome eines Elements zu kennzeichnen, in dem man sie nämlich durch radioaktive isotope Atome ersetzt. So ist z. B. der Diffusionskoeffizient von Thorium B oder Radium D in Blei derselbe wie der Selbstdiffusionskoeffizient des Bleis, denn isotope Atome haben die gleichen Radien und damit auch die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit[1]). Groh und v. Hevesy[2]) gingen experimentell so vor, daß sie einen 3 cm langen, inaktiven Bleizylinder in einem Hartglasrohr mit einem 1 cm langen aktivierten Zylinder überschichteten, evakuierten und im elektrischen Ofen auf 343°C (etwa 20° über dem Schmelzpunkt des Bleies) erhitzten. Zum Aktivieren wurde bei kurzdauernden Versuchen Thorium B, bei länger dauernden Radium D verwendet. Nach mehreren Tagen ließen sie das Blei erkalten, zerteilten den Zylinder und untersuchten die Aktivität (d. h. den Gehalt an aktiven Bleiatomen) in den verschiedenen Teilen. Es ergab sich eine Diffusionskonstante von 2,2 cm^2/Tag. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Diffusionskonstante von Gold in Blei bei 550° zu 3,18 cm^2/Tag gefunden wurde. Unter den gleichen Bedingungen würde die Konstante der Selbstdiffusion des Bleis 3,5 cm^2/Tag betragen. Die Diffusionskonstante von Blei-Ionen in wäßriger Lösung ist, auf gleiche Bedingungen umgerechnet, etwa dreimal so klein, offenbar wegen des größeren, durch die Hydratation bedingten Ionenradius.

Besonders interessant ist die Frage, ob auch in festen Kristallen ein Platzwechsel der Atome, also eine Selbstdiffusion stattfindet. Aus der elektrischen Leitfähigkeit der festen Salze muß man schließen, daß dies tatsächlich der Fall ist. Für festes Bleichlorid ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen 30° unterhalb des Schmelzpunktes eine Platzwechselkonstante von $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ cm^2/Tag. Der Versuch[3]) mit radioaktivem Blei als Indicator, der in gleicher Weise wie beim geschmolzenen Blei ausgeführt wurde, ergab eine Konstante von $2{,}9 \cdot 10^2$ cm^2/Tag und macht es sehr wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen die aus der Leitfähigkeit berechneten Platzwechselkonstanten mit den tatsächlichen übereinstimmen.

Versuche, in gleicher Weise die Selbstdiffusion in festem Blei nachzuweisen, ergaben kein Resultat, da die Diffusion zu langsam erfolgt. G. v. Hevesy und A. Obrutsheva[4]) haben daher eine noch wesentlich empfindlichere Methode ausgearbeitet, bei der zum Nachweis der aktiven Atome die von den α-Strahlen auf einem Zinksulfidschirm erzeugten Szintillationen benutzt werden. Sie preßten zwei dünne Folien, eine aus gewöhnlichem und eine aus aktiviertem Blei im Vakuum aufeinander. Die inaktive Folie wurde gerade so dick gewählt, daß die α-Partikel der aktiven Substanz nicht mehr hindurchdringen konnten und

[1]) E. Zintl und A. Rauch, Ber. **57**, 1736 (1924).
[2]) F. Paneth und H. Benjamin, Ztschr. Elektrochemie **31**, 572 (1925).
[3]) M. Le Blanc, Ztschr. Elektrochem. **11**, 813 (1905).
[4]) G. v. Hevesy, Ztschr. Elektrochem. **18**, 546 (1912); **19**, 291 (1913).

[1]) Bei der Diffusion durch poröse Wände zeigen isotope Gase verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten, weil die Ausströmungsgeschwindigkeit dabei von der Masse abhängt.
[2]) J. Groh und G. v. Hevesy, Ann. d. Physik **63**, 85 (1620), G. v. Hevesy, Ztschr. Elektrochem. **26**, 363 (1920).
[3]) G. v. Hevesy, Ztschr. Physik **2**, 148 (1920).
[4]) G. v. Hevesy und A. Obrutsheva, Nature **115**, 674 (1925).

Digitized by Google

daher auch keine Szintillationen mehr erzeugten. Beim Erhitzen des Aggregats tritt nun eine Diffusion des aktiven Bleis in das inaktive ein, und die beim Zerfall der aktiven Atome ausgesandten α-Teilchen können nunmehr bis zum Zinksulfidschirm vordringen und sich durch Szintillationen bemerkbar machen. Durch Beobachtung des zeitlichen Anstiegs der Szintillationen wurden folgende Werte für die Diffusionskonstante bei verschiedenen Temperaturen erhalten.

Tabelle 2.

Temp.	Diff.-Konst.	Temp.	Diff.-Konst.
260° C	$6 \cdot 10^{-7}$ cm²/Tag	310° C	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$ cm²/Tag
280	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	320	$4.7 \cdot 10^{-5}$
300	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	324	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$

2^0 unterhalb des Schmelzpunktes ist also die Selbstdiffusion in festem Blei nur noch 10000 mal so langsam als nach dem Schmelzen. Diese Versuche liefern mithin das beachtenswerte Resultat, daß die Beweglichkeit der Atome im festen Körper schon vor dem Schmelzpunkt stark ansteigt, das Schmelzen also in dieser Beziehung als kontinuierlicher Vorgang anzusehen ist.

Wurde an Stelle der Bleifolie jedoch ein Einkristall von Blei verwendet, so konnte auch bei Temperaturen unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes keine Diffusion festgestellt werden. Aus der Empfindlichkeit der Methode ergibt sich, daß die Diffusionskonstante hier kleiner ist als 10^{-8} cm²/Tag. Ebenso konnte bei einem Bleistück, das durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Metalles hergestellt war, nur noch eine sehr kleine Diffusionskonstante — $2 \cdot 10^{-8}$ cm²/Tag bei derselben Temperatur — festgestellt werden. Die Verfasser schließen daraus, daß der Platzwechsel der Atome nicht im Kristallgitter selbst erfolgt, sondern im Raum zwischen den einzelnen Kristalliten, daß also die aktiven Bleiatome gleichsam auf der Oberfläche der Einzelkriställchen rutschen. Derartige Oberflächenbewegungen von Atomen konnten auch in ganz anderen Zusammenhängen beobachtet werden, z. B. bei der Bildung von Kristallen aus dem Dampf und anderen Kondensationserscheinungen[1]).

Bei der Diffusion von Polonium in Blei wurde im Gegensatz zu den oben mitgeteilten Versuchen kein Unterschied zwischen mikrokristallinen Aggregaten und Einkristallen beobachtet, in beiden Fällen war die Diffusionskonstante $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm²/Tag bei 310° C. Die Poloniumatome, die von den Bleiatomen wesentlich verschieden sind, wandern also durch das Bleigitter hindurch, ohne mit den Bleiatomen in Platzwechsel zu treten.

4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von adsorbierenden Pulvern. Für die Untersuchung der Adsorptionserscheinungen ist es sehr wichtig, die freie Oberfläche des Adsorptionsmittels zu kennen, insbesondere wenn man entscheiden will, ob die adsorbierte Schicht die Dicke von einer oder mehreren Molekülschichten erreicht. Bei den meist verwendeten pulverförmigen Adsorbentien ist es jedoch fast unmöglich, die Größe der Oberfläche auch nur einigermaßen genau zu bestimmen. Die Ausmessung der einzelnen Kriställchen unter dem Mikroskop gelingt nur bei gröberen Pulvern und liefert auch nur dann brauchbare Werte, wenn die Einzelteilchen geometrisch einfache Formen zeigen und annähernd von gleicher Größe sind. Dagegen gelingt eine Oberflächenbestimmung leicht, wenn man eine solche Verbindung als Adsorbens wählt, von der ein Element ein radioaktives Isotop besitzt. Es soll z. B. die Frage beantwortet werden, wie groß die Oberfläche von 1 g eines bestimmten Bleisulfatpulvers ist. Befindet sich das Pulver in Berührung mit einer Lösung von Blei-Ionen, so erfolgt ein beständiger Austausch zwischen den Blei-Ionen der Lösung und der Oberfläche des festen Salzes. Wenn wir nun einen Teil der Blei-Ionen der Lösung ohne Änderung ihres sonstigen Verhaltens kennzeichnen können („rotgefärbte Ionen"), so würde nach Einstellung des Gleichgewichts das Verhältnis der Zahl der „roten" Blei-Ionen in Oberfläche und Lösung gleich sein dem Verhältnis der Gesamtzahl der Blei-Ionen in Oberfläche und Lösung. Derartig gekennzeichnete „rotgefärbte" Blei-Ionen sind aber Ionen radioaktiver Blei-Isotope, z. B. vom Thorium B. Es gilt also im Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Thorium B adsorbiert}}{\text{Thorium B Lösung}} = \frac{\text{Blei Oberfläche}}{\text{Blei Lösung}}.$$

Zur Messung des Verhältnisses Thorium B adsorbiert zu Thorium B Lösung versetzt man eine mit Thorium B indizierte Bleinitratlösung mit festem Bleisulfat und schüttelt einige Zeit. Die Abnahme der Aktivität der abfiltrierten Lösung gegenüber einer Vergleichslösung ergibt dann die Menge der adsorbierten Thorium-B-Ionen. Die Zahl der Blei-Ionen in der Lösung läßt sich leicht analytisch ermitteln, so daß auch die Zahl der Blei-Ionen in der Oberfläche des festen Bleisulfats leicht zu errechnen ist. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß nur zwischen der Lösung und der Oberfläche ein rascher Austausch der Ionen erfolgt, und daß die Diffusion ins Innere des festen Körpers viel langsamer vor sich geht. Diese Bedingung ist praktisch stets erfüllt, denn das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in wenigen Minuten ein. Einige

[1]) Vgl. z. B. B. M. Volmer und J. Estermann, Ztschr. Physik, 7, 13 (1921); J. Estermann, Ztschr. Physik 33, 320 (1925) u. a. — Nach A. Smekal soll im „idealen" Kristallgitter überhaupt kein Platzwechsel der Gitterbausteine stattfinden, die „realen" Kristalle enthalten jedoch Lockerstellen, an denen Platzwechsel stattfindet.

Digitized by Google

Ergebnisse der Versuche[1]) sind in nachstehender Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Spezifische Oberflächen von Bleisultat.

Probe	Oberfläche (radioaktiv)	(Oberfläche mikroskop.)
B	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$ g	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$ g
C	$10{,}7 \cdot 10^{-4}$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
F	$13{,}0 \cdot 10^{-4}$	—
G	$10{,}0 \cdot 10^{-4}$	—

Die Oberflächen sind in Gramm Oberflächen-Blei pro Gramm Bleisulfat angegeben. Die bei den grobkörnigen Proben B und C vorgenommene mikroskopische Ausmessung ergibt dieselbe Größenordnung wie die radioaktive Methode; daß die Zahlenwerte etwas kleiner sind, ist nicht weiter verwunderlich, da die mikroskopische Methode die Unebenheiten und Spalten der Kristalle nicht berücksichtigen kann. In derselben Weise wurde auch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche von pulverförmigem Bleisulfid, Wismutsulfid, Wismutphosphat usw. ausgeführt[2]), und unter Zugrundelegung der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlen konnte gezeigt werden, daß Aceton und die Farbstoffe Ponceau, Methylenblau und Methylgrün an allen Pulvern nur in einfacher Molekülschicht adsorbiert werden. Es sei erwähnt, daß nach der eben geschilderten Methode in einzelnen Fällen — wenn auch mit geringerer Genauigkeit — die Oberfläche von solchen Verbindungen, deren Elemente keine radioaktiven Isotopen besitzen, bestimmt werden kann, wenn das Anion mit einem radioaktiven Kation eine schwer lösliche Verbindung bildet. So ließ sich die Oberfläche von Bariumsulfat und Strontiumsulfat unter Verwendung von Thorium B als Indicator berechnen, obwohl Blei- (Thorium-B-) Sulfat einerseits mit Bariumsulfat und Strontiumsulfat andererseits nur isomorph, nicht aber isotop ist.

Eine etwas andere radioaktive Methode zur Oberflächenbestimmung, die auch bei solchen Stoffen anwendbar ist, die keine radioaktiven Isotopen besitzen, ist von O. Hahn[3]) angegeben worden. Sie beruht darauf, daß man den zu untersuchenden Niederschlägen vor dem Ausfällen eine kleine Menge einer Substanz beimengt, die eine radioaktive Emanation abgibt. Nach der gemeinsamen Fällung wird dann der Betrag der nach außen diffundierenden Emanation gemessen. Das Emanierungsvermögen ist ein Maß für die Größe der spezifischen Oberfläche. Allerdings muß die Methode erst experimentell geeicht werden, und dies geschieht durch Kombination mit der Adsorptionsmethode. Die zur Eichung notwendigen Versuche wurden mit Thoroxalat und Thorsubphosphat ausgeführt, als emanierendes Isotop wurde Radiothor, als radioaktiver Indicator für die Untersuchung der Austauschadsorption Uran X benutzt. Mit Hilfe der so erhaltenen Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Emanierungsvermögen konnte die Oberflächenausbildung und Oberflächenänderung bei verschiedenen Oxydhydrogelen untersucht werden.

Zum Schluß seien noch einige andere Anwendungen der radioaktiven Indicatormethoden mitgeteilt, die nicht in das Gebiet der physikalischen Chemie, sondern in verwandte Gebiete gehören. In der analytischen Chemie kann man z. B. radioaktiv indiziertes Blei als Reagens auf andere Stoffe, z. B. auf Ammoniak, benutzen. Ehrenberg[1]) ist es gelungen, diese „radiometrische Mikroanalyse" so weit durchzuarbeiten, daß er nach dem bekannten Mikrokjeldahlverfahren noch Stickstoffmengen von der Größenordnung 10^{-7} g in organischen Substanzen quantitativ bestimmen konnte. Auch Kohlensäure läßt sich in ähnlicher Weise im Anschluß an die Elementaranalyse noch in kleinsten Mengen quantitativ bestimmen.

Auch bei der analytischen Untersuchung des Kreislaufs von Blei und Wismut im Tierkörper leisten als radioaktive Indicatoren Radium D und Radium E gute Dienste. — Auf dem Gebiet der präparativen anorganischen Chemie sei die Entdeckung und Erforschung gasförmiger Metallwasserstoffe noch besonders erwähnt. Paneth[2]) hat mit verschiedenen Mitarbeitern unter Verwendung von Thorium B und Thorium C gasförmigen Wismut- und Bleiwasserstoff hergestellt und untersucht, wobei noch Mengen von 10^{-15} g sicher erkannt und identifiziert werden konnten. Nachdem mit Hilfe der radioaktiven Isotopen die günstigsten Bildungsbedingungen und die Stabilitätsverhältnisse dieser Metallwasserstoffe untersucht waren, gelang es, auch aus gewöhnlichem, inaktivem Blei und Wismut die entsprechenden gasförmigen Hydride herzustellen.

Hamburg, März 1929.

---

[1]) F. Paneth u. W. Vorwerk, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 445 u. 480 (1922).

[2]) F. Paneth und W. Thimann. Ber. d. D. Chem. Ges. **57**, 1215 (1924).

[3]) O. Hahn und O. Müller, Ztschr. Elektrochem. **27**, 189 (1923). O. Hahn, Ann. d. Chem. **440**, 121 (1925).

[1]) Ehrenberg, Biochem. Zeitschr. **164**, 183 (1925); **172**, 10 (1926); **183**, 63 und 68 (1927); **197**, 467 (1928).

[2]) F. Paneth und E. Winternitz, Ber. **51**, 1728 (1918); F. Paneth und O. Nörring, Ber. **53**, 1693 (1920) u. a.

(Eingegangen 13. März 1929.)

Digitized by Google

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179 (1929), Nr. 1/3, S. 27. Kröger: Über die Einwirkungsgrenze der Mg-Cd-Legierungen und deren Spannungskonzentrationslinie. [S. 40. Die galvanischen Spannungen der Mg-Cd-Legierungen.]

Ztschr. physikal. Chem. A 141 (1929), Nr. 1/2, S. 52. Lifschitz und Hooghoudt: Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. II.

Nr. 3, S. 137. Reinhold: Über Thermolyse fester Salze. (Ludwig-Soret-Phänomen.)

S. 167. Centnerszwer: Lösungsgeschwindigkeit des Zinns und einiger Zinn-Kupferlegierungen in Säuren.

S. 195. Fredenhagen: Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustandes. VI. Die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz vom Standpunkt der interionischen Kräfte und von dem der Lösungskräfte. Die Absorptionspektren starker und schwacher Elektrolyte und ihre einheitliche Deutung.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 11, S. 288. Trénel und Bischoff: Über die Beziehungen der Darstellung des Chinhydrons zu seiner potentiometrischen Eignung.

S. 299. Fricke: Bedeutung und Messung der Wasserstoffionenkonzentration.

Nr. 13, S. 331. Moldenhauer mit Ewald und Roth: Über Elektroanalysen mit Quecksilberkathoden.

S. 335. Schorstein, Jander und Pfundt: Über die direkte Bestimmung des Chlorions in der Milch mit Hilfe der visuellen Leitfähigkeitstitration.

Physikal. Zeitschr. 30 (1929), Nr. 6, S. 161. Possner und Wien: Die Leitfähigkeitsänderung wässeriger Salzlösungen in Gegenwart neutraler Moleküle. (Rohrzucker.)

S. 163. Falkenhagen: Zur Theorie der Gesamtkurve des Wien-Effektes.

Nr. 8, S. 235. Schulgin: Einige Versuche mit dem elektrolytischen Generator. [Gaselektrode zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen.]

Berichte 62 (1929), Nr. 5, S. 1091. Bjerrum: Neuere Anschauungen über Elektrolyte.

Chem. Fabrik 1929, Nr. 16, S. 184. Pfundt: Die Apparatur für visuelle Leitfähigkeitstitration und Leitfähigkeitsmessungen.

Journ. prakt. Chem. [2] **121** (1929), Nr. 7/9, S. 289. Töpelmann: Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd. [Physikalisch-chemische Grundlagen für die analytische Methode.]

Biochem. Ztschr. 207 (1929), Nr. 1/3, S. 66. Remesow: Eine Mikrovorrichtung für Leitfähigkeitsmessungen der kleinsten Flüssigkeitsvolumen.

Ztrbl. für Mineralogie, Geologie und Paläontologie A 1929, Nr. 4, S. 139. Chudoba: Über die kristallographischen und optischen Eigenschaften der in Leclanché-Elementen gebildeten Zinkchloridammine.

Journ. Physical. Chemistry 33 (1929), Nr. 4, S. 586. Nims und Bonner: Löslichkeit von Bleiglanz und Untersuchung einiger Blei-Konzentrationszellen.

Proc. Roy. Soc. A 123 (1929), Nr. 791, S. 185. Watson und Menon: Vgl. Abschnitt „Angewandte Elektrochemie".

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), Nr. 4, S. 627. Cantelo: Osmotische- und Aktivitäts-Koeffizienten. [Ableitung nach Deybe-Hückel.]

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 3, S. 740. Richards und Mair: Untersuchung des thermochemischen Verhaltens von schwachen Elektrolyten. [Zur Theorie der Lösungen.]

Nr. 4, S. 997. Millet und Jowett: Löslichkeit von Bleiphosphaten.

S. 1004. Jowett und Millet: Die Ionisationskonstanten von Phosphorsäure.

S. 1073. Jones und Dole: Überführungszahl von Bariumchlorid als Funktion der Konzentration.

S. 1112. Williams: Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen in sehr verdünnten Methylalkoholösungen.

S. 1119. Mac Innes und Dole: Potentiometrische Differential-Titration. III. Ein verbesserter Apparat und seine Anwendung bei Präzisionsmessungen.

Transact. Farad. Soc. 25 (1929), Nr. 4, S. 129. Davies: Eichung von Leitfähigkeitszellen für den Gebrauch mit verdünnten Lösungen. Teil I. Bei 18° C.

S. 133. Grindley und Davies: Eichung von Leitfähigkeitszellen. Teil II. Die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid bei 25° C.

S. 147. Millet: Elektrometrische Bestimmung von kleinen Mengen Blei-Ion.

S. 152. Herasymenko, Heyrovsky und Tančakivsky: Maxima auf Stromspannungs-Kurven. Teil III. Elektrolyse von Hg-Salz-Lösungen mit der Quecksilbertropfenfallkathode und starren Quecksilberkathoden.

S. 159. Crennell und Milligan: Verhalten und Wirkungen von Chlor als Verunreinigung im Bleiakkumulator.

S. 165. Crennell und Milligan: Die Wirkung von Kupfer als Verunreinigung im Bleiakkumulator.

Chemistry and Industry 48 (1929), Nr. 16, S. 87T. Prideaux: Die potentiometrische Titration von NH_3.

Digitized by Google

Journ. Chem. Soc. 1929, April-Heft, S. 690. Glasstone: Untersuchungen über elektrolytische Polarisation. VII. Komplexe Cyanide: (a) Silber.

S. 702. Glasstone: Untersuchungen über elektrolytische Polarisation. VII. Komplexe Cyanide: (b) Kupfer. (Vgl. Zeitschriftenschau im Aprilheft.)

Journ. de Chimie Phys. 26 (1929), Nr. 3, S. 125. de Hlasko: Über die Beweglichkeit des H^+-Ions und die elektrische Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren.

Americ. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 7. Bancroft und Jones: Elektrolysen mit Fluor.

Nr. 8. Yntema: Die Trennung von Columbium und Tantal mittels „elektrolytischer Hydrolyse".

II. Angewandte Elektrochemie.

Ztschr. angew. Chemie 42 (1929), Nr. 11, S. 275. Alterthum: Wolfram als chemisch-technischer Werkstoff. [Für Elektroden.]

Nr. 17. S. 432. Birett: Die elektrolytische Verchromung von Metallen; Fortschritte in den letzten Jahren.

Chem. Fabrik 1929, Nr. 17, S. 200. Die Plattierung von Schwarzblech mit Aluminium.

Nr. 16, S. 184. Pfundt. Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Metallbörse 19 (1929), Nr. 28, S. 761. Vogel: Die Ursachen der Korrosion von Magnetitelektroden.

Nr. 29. S. 763. Schneidewind: Die Grundlagen der Verchromung. (Nach The Iron Age **123** (1929), S. 670.)

Nr. 30, S. 819. Gleichstromerzeugung für elektrolytische Betriebe. (Nach Dawson: Eng. & Mining Journ. v. 5. 1. 1929.)

Ztschr. Metallkunde 21 (1929), Nr. 4, S. 135. Schulze: Neue Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit. [Zusammenfassendes Referat, vgl. auch Zeitschriftenschau im Aprilheft.]

Stahl und Eisen 49 (1929), Nr. 15, S. 504. Kötzschke: Über einige Oberflächenfehler an weichem Bandeisen und Feinblechen. [Insbesondere bei galvanischer Behandlung.]

Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 2 (1929), Nr. 2, S. 119. Meyer und Roesch: Elektrochemisches Verhalten und Rostneigung von Chromstählen.

V. D. I.-Ztschr. 73 (1929), Nr. 18, S. 610. Wolf und Michaelis: Fließarbeit in der Galvanotechnik.

Keram. Rundschau 37 (1929), Nr. 14, S. 236. Singer: Die elektrische Leitfähigkeit keramischer Isoliermassen bei steigender Temperatur.

Ztrbl. f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie A 1929, Nr. 4, S. 139. Chudoba: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Transact. Farad. Soc. 25 (1929), Nr. 4, S. 159 und 165. Crennell und Milligan: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Metal Industry 34 (1929), Nr. 14, S. 345. Perring: Die Galvanisier-Anlage (Electroplating Plant). (Vortrag in der Electroplaters' and Depositors' Techn. Soc. v. 13. 3.) Diskussion in Nr. 15, S. 375.

Nr. 16, S. 396. Cocks: Einige Möglichkeiten für Verwendung von Wechselstrom beim Galvanisieren. Diskussion in Nr. 17, S. 414.

Nr. 16, S. 389. Field: Die Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren (Electrodeposition). I.

Nr. 17, S. 419. Brook und Stott: Prüfung von galvanischen Niederschlägen auf Aluminium.

Proc. Roy. Soc. A 123 (1929), Nr. 791, S. 185. Watson und Menon: Elektrolytische Leitfähigkeit von dünnen Ölfilmen. I. Allgemeine Natur des Phänomens.

Chem. Met. Eng. 36 (1929), Nr. 4, S. 234. James: Automatische Kontrolle der Elektrolyse bei der Herstellung von kaustischer Soda.

Revue Métallurgie 26 (1929), Nr. 3, S. 154. Fourment: Gegenwärtiger Stand der Metallurgie des Bleis. [S. 167. Elektrolytische Bleiraffination.]

Iron Age v. 7. 3. 1929. (Nach Bull. Amer. Electrochem. Soc. April-Nummer 1929.) Bablik: Säuren, die beim Galvanisieren verwendet werden.

Americ. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 6. Pinner und Baker: Bestimmung des optimalen Verhältnisses von Chromsäure zu Sulfat in Verchromungsbädern durch Prüfung mit einer rechtwinklig gebogenen Kathode. [„bent cathode test".]

Berichtigung.

Der Verfasser der in der Zeitschriftenschau über „Wissenschaftliche Elektrochemie" in Heft 4 der Zeitschrift für Elektrochemie, S. 211 aufgeführten Veröffentlichung „Über die Berechnung der Potentiale der Halogenionen ....." in Naturwiss. 17 (1929), Nr. 5, S. 86 ist Scheibe (nicht wie versehentlich angegeben Mecke). Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. physik. Chemie A 141 (1929), S. 41. H. Schmid: Ermittlung der Kinetik in strömenden Reaktionssystemen.

S. 71. R. Junell: Reaktionskinetische Studien über die Bromierung und Chlorierung aliphatischer Nitroverbindungen in halogenwasserstoffsaurer wässeriger Lösung.

S. 141. A. Frumkin und B. Bruns: Über

Digitized by Google

den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktive Kohle. I.

S. 158. A. Frumkin und R. Burstein: Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktive Kohle. II.

Ztschr. physikal. Chemie B 2 (1929), S. 169. S. Semenoff: Die Kinetik der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.

S. 267. H. J. Schuhmacher und G. Sprenger: Die Reaktion zwischen N_2O_5 und Ozon. II.

S. 405. J. A. Christiansen: Über die thermische HCl-Bildung.

Ztschr. f. Physik 54 (1929), S. 408. L. H. Germer: Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung der Gasadsorption.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 96. A. Mittasch: Aktivator, Promotor oder Verstärker? [Zur Nomenklatur katalytischer Erscheinungen] (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1779).

Kolloid-Zeitschr. 47 (1929), S. 229. A. Frumkin: Über die Bildung von Schwefelschichten auf einer Hg-Oberfläche (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2025).

Biochem. Ztschr. 207 (1929), S. 25. Obrutschewa: Über einige Adsorptionserscheinungen an Silberjodid. 2.

Leipziger Vorträge, Quantentheorie und Chemie. 1928, S. 47. C. N. Hinshelwood: Probleme der Energieübertragung in der chemischen Reaktionskinetik. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1882).

S. 59. F. London: Quantentheorie und chemische Bindung (Ref. im Ztrbl. 1929. I. S. 2009).

Transact. of the Faraday-Soc. 25 (1929), S. 143. Joshi: Prüfung von Reaktionen in ionisierten Gasen vom Standpunkt des Faradayschen Gesetzes.

Journ. Chim. Phys. 26 (1929), S. 69. Schou: Struktur und Aktvierung von Molekülen aliphatischer Aldehyde. III.

S. 120. A. Berthoud: Einige Bemerkungen über die Theorie der Katalyse. [Anheniussche Theorie der aktivierten Moleküle.]

Journ. Chem. Soc. 1929, S. 419. Jones: Zersetzung von CH_4. I.

Proc. Roy Soc. 120 (1929), S. 211. B. Topley und J. Hume: Die Kinetik der Zersetzung von $CaCO_3 \cdot 6$ aq. (Ref. in Bull. [IV] 46_T [1929], S. 183).

Chemistry and Industry 48 (1929), S. 341. W. E. R. Steacice: Kontakt-Katalyse.

Nature 123 (1929), S. 569. F. H. Constable: Über unsichtbare Oxydschichten auf Metallen.

Science Progreß 23 (1929), S. 404. R. K. Schofield: Chemische Kinetik in homogenen Systemen, gasförmige Reaktionen. Saure und basische Katalyse (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2009).

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. B II (1929), S. 282. G. Bredig und A. Stark: Topochemie der Hg-Katalyse des H_2O_2 und p_H-Wert bei Pulsation.

S. 289. A. A. Balandin: Zur Theorie der heterogenen katalytischen Reaktionen. Multiplett-Hypothese. Modell der Dehydrierungskatalyse.

S. 345. M. Bodenstein: Die Kinetik der Kontaktschwefelsäure und unsere heutigen Kenntnisse von der Adsorption.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 688. C. H. Kunsman: Thermische Zersetzung von Ammoniak an Eisen. II.

Helv. Chim. Acta. 12 (1929), S. 295. Brunner: Über die Verzögerungszeit bei Selbstentzündung und Explosionen.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), S. 343. N. F. Jermolenko: Katalytische Wirkung von Selen auf die Calciumbisulfitlösung bei der Cellulosegewinnung.

Kohle und Erz 26 (1929), S. 189. H. Illies: Synthese von NH_3 aus Koksofengas. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1978).

Chem. Umschau 36 (1929), S. 49. J. Toyama und T. Tsuchiga: Verlauf der Hydrierung von Methylestern hochungesättigter Säuren in Gegenwart von Platinkatalysator.

S. 53. J. Marcusson: Katalytische Polymerisation fetter Öle. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2253).

Chem. Trade Journ. 84 (1929), S. 278, S. 302 und S. 351. Andrews: Fetthärtung, Ölverunreinigungen als Kontaktgifte.

Compt. rend. Acad. Sc. 187 (1928), S. 1092. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse und M. Badoche: Autoxydation und antioxygene Wirkung. 33. Katalytische Eigenschaften von Sb, Bi und ihren Verbindungen und einigen Vanadiumverbindungen.

Journ. Soc. chem. Ind. Japan 32 (1929), 4 B. Sh. Kodama: Über die katalytische Reduktion des CO unter gewöhnlichem Druck. I. Untersuchung der katalytischen Wirkungen einiger Metalle mittels Erhitzungskurve. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1886).

6 B. Sh. Kodama: Über die katalytische Reduktion des CO unter gewöhnlichem Druck. II. Untersuchung der Einflüsse einiger Stoffe auf die katalytische Wirkung des Cobalts mittels Erhitzungskurve. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 1886).

BÜCHERSCHAU.

Die Bildtelegraphie. Von **Paul Werk.** (Sammlung Vieweg, Nr. 95).

Die einzelnen bei der Bildtelegraphie bestehenden Teilaufgaben und die wichtigsten bis jetzt bekannten und verwendungsfähigen Lösungen hat der Verfasser in klarer Form dargestellt. Konstruktive Einzelheiten der bildtele-

Digitized by Google

graphischen Apparate werden beschrieben, soweit sie zum Verständnis nötig sind, weitere Verbesserungsmöglichkeiten zeigen oder die Vor- oder Nachteile der einzelnen Lösungsarten dartun. Die Darstellung der rein elektrischen Probleme, insbesondere der bei der Übertragung vorhandenen, wird nur dem Schwachstromingenieur oder gut vorgebildeten Radioamateur verständlich und von Wert sein; die Behandluug dieser, auch schwierigsten, Aufgaben ist jedoch geschickt so eingefügt, daß jeder technisch interessierte Laie sich an Hand dieses Heftes ein anschauliches Bild über die jetzt anwendbaren bildtelegraphischen Übertragungsmethoden wird machen können. Es zeigt zugleich dem Techniker (besonders in dem angefügten Kapitel über das Fernsehen), Physiker und Chemiker, welche Aufgaben noch der Bewältigung oder Verbesserung harren. W. Reichardt.

Contemporary Developments in Chemistry. New York, Columbia University-Press 1927. Für Europa: Humphrey Milford, Oxford University-Press, Warwick Square, London E. C. 4 55 Schilling.

Das Buch stellt eine Sammlung von je durchschnittlich 20 Druckseiten umfassenden Vorträgen dar, welche von einer Anzahl hervorragender amerikanischer Chemiker zusammen mit einigen wenigen prominenten Austausch-Professoren anderer Länder aus Anlaß der Eröffnung des Chandler-Laboratoriums der Columbia University im S. S. 1926 daselbst gehalten worden sind. Da hierbei Vertreter der verschiedensten Zweige der reinen, wie der angewandten Chemie zu Worte gekommen sind, die jeweils ihr Spezial-Arbeitsgebiet zum Ausgangspunkt für allgemeinere Erörterungen genommen haben, ist ein in gewisser Beziehung der in Deutschland rühmlich bekannten Ahrens'schen Sammlung von Vorträgen verwandtes Werk entstanden, das über die Hauptrichtlinien der angelsächsischen Chemie und über die in ihr verwendeten besonderen Denkmittel wertvolle Aufschlüsse gewährt und auch den Forschern aller übrigen Länder zahlreiche Anregungen zu geben vermag. Eine kurze Inhaltsangabe, die hier — anders als im Buche selbst — nach den wichtigsten Teilgebieten der Chemie geordnet ist, möge die Vielseitigkeit des Werkes illustrieren.

Auf dem Gebiete der allgemeinen und physikalischen Chemie bewegen sich folgende Vorträge:

G. Wyckoff schildert in dem Aufsatz: „Beziehungen zwischen Kristallstruktur und chemischen Problemen" die Anwendung der Röntgenstrahlenanalyse zur Ermittelung der chemischen Konstitution.

Über den „Einfluß des Druckes auf chemische Umwandlungen" berichtet E. Cohen, wobei die von ihm angewandte Methode der Leitfähigkeitsmessung bei variablen Drucken — z. B. bei den Systemen A und B —

(A: $5\,HBr + HBrO_3 = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$

B: $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$)

geschildert und festgestellt wird, daß Vorgang A durch Drucksteigerung ziemlich stark verzögert, Vorgang B dagegen beträchtlich beschleunigt wird.

Ein anderer Vortrag von Frazer behandelt die „Direkte Messung des osmotischen Drucks" mit Hilfe einer von ihm konstruierten Kupfer-ferrocyanid-Tonzelle. Mit ihr konnten die klassischen Pfeffer'schen Versuche über osmotische Drucke an Lösungen der verschiedensten Zuckerarten und Alkalisalze bestätigt werden. Die gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den aus den Dampfdrucken der Lösungen berechneten.

Von Brönsted wird in seinem Vortrag eine neue „Theorie der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen" auf der Grundlage des modernen Aktivitäts-Begriffs mathematisch entwickelt und als geeignet befunden, manche früher beobachteten Unstimmigkeiten bei chemischen Reaktionen zu beseitigen.

L. Michaelis hat eine sehr lesenswerte Abhandlung über „Durchlässigkeit und elektrische Erscheinungen bei Membranen" beigesteuert, worin auf die Tatsache aufmerksam gemacht wird, daß fast alle Membranen negative Ladung aufweisen; auch wird die Frage der anormalen Endosmose besprochen.

„Physikalisch-chemische Grundsätze in der elektro-metallurgischen Forschung" betitelt sich ein Aufsatz von C. F. Fink, worin unter anderem das Problem der unlöslichen Anoden — z. B. der Silber-Blei-Anoden für die Alkali-Chlorid-Elektrolyse — behandelt wird.

Ein Vortrag von B. S. Hopkins befaßt sich mit der „Vervollständigung des periodischen Systems" auf der Grundlage der Elektronenanordnung in Schalen, wobei die Entdeckungsgeschichte des neuen Elements Illinium (Nr. 61) besonders geschildert wird.

An Hand von eigenen Versuchen berichtet Norris über die „Beziehung zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und Konstitution" (z. B. bei der Veresterung) und geht der Frage nach, ob sich die organischen Radikale in eine Art Spannungsreihe ordnen lassen.

Das wichtige Gebiet der Katalyse wird mehrfach von verschiedenen Gesichtspunkten aus besprochen, so von

Wilder D. Bancroft in dem Artikel „Kontaktkatalyse", wo insbesondere die Aktivierung und Vergiftung der Katalysatoren vom Standpunkt des Kolloidchemikers dargelegt wird, ferner von

Taylor in dem Abschnitt: „Katalyse und der Mechanismus chemischer Reaktionen", wo an dem Beispiel der Jodwasserstoffzersetzung, der Ammoniak-Synthese usw. mit Hilfe thermochemischer Daten gezeigt wird, daß für den Verlauf dieser heterogenen Katalysen die bei der Aufnahme des Wasserstoffs durch die metallischen Katalysatoren auftretenden Adsorptionswärmen ausschlaggebend für den Umsatz sind, während bei homogenen Katalysen, wie z. B. der Umwandlung von Dibrombernsteinsäure in Brommaleinsäure durch Ätznatron, nicht bloß dessen Konzentration, sondern die Gesamtkonzentration der vorhandenen Natrium-Kationen die Größe der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bestimmt.

Endlich ist auf diesem Sondergebiet noch Kendall zu nennen mit seinem Vortrag: „Oxydative Katalyse im tierischen Körper", worin sich der Verfasser insbesondere mit den katalytischen Wirkungen der wichtigsten Hormone auf Stoffwechselprozesse befaßt, indem er dartut, daß jene Substanzen dabei selbst einen Kreislauf von Reaktionen durchmachen.

Eine gewisse Ergänzung erfährt dieser Vortrag durch den von Clark: „Umkehrbare Oxydations- und Reduktionsreaktionen in organischen Systemen". Hier werden verschiedene Analoga zum Chinhydron, z. B. gewisse Indophenole sowie das System: Bernsteinsäure-Methylenbau potentiometrisch untersucht und mit ähnlichen, im menschlichen Organismus wirksamen Systemen verglichen.

Berührten die letzten beiden genannten Vorträge schon sehr weitgehend biologische Probleme, so ist dies in noch höherem Maße der Fall bei der Abhandlung von Wells: „Immunologie als ein Zweig der Chemie", wo der Gedanke verfochten wird, Immunstoffe künstlich aufzubauen. Hiermit berührt sich eng der Vortrag von

Treat B. Johnson: „Chemie der Bakterien", dessen Autor zeigen konnte, daß tiefgreifende chemische Unterschiede z. B. zwischen den Milchsäure- und Tuberkelbazillen bestehen, was eine weite biologisch-chemische Perspektive eröffnet. Ferner ist an dieser Stelle noch der Vortrag

Mc. Collum's: „Über wasserlösliche Vitamine" zu nennen, in welchem hauptsächlich das antineuritische Vitamin B behandelt wird, das nach Unter-

Digitized by Google

suchungen des Verfassers aus mindestens zwei aktiven Prinzipien besteht.

Verwandt mit der vorigen ist die Abhandlung von Shermann: „Quantitative Untersuchungen auf dem Gebiete der Ernährung", wo gezeigt wird, daß mit Hilfe von „Ratten, als Reagenzien" wertvolle Aufschlüsse über die Wirkung von eiweißartigen Enzymen bzw. von Cystin einerseits, sowie von Vitaminen andererseits auf die tierische Ernährung gewonnen worden sind.

In dem „Agrikulturchemie" überschriebenen Aufsatz von Browne wird in gedrängter Form viel Wissenswertes über Bodenarten, Düngemittel, landwirtschaftliche Produkte, Insektenbekämpfungsmittel, Mikrobiologie, tierische Ernährung sowie über agrikulturchemische Analysen und agrikulturchemische Technologie berichtet.

Ein Vortrag von Wilson, betitelt: „Ein Fortschritt auf dem Gebiete der sanitären Chemie" bringt eine eingehende Schilderung der in Milwaukee nach dem Verfahren der „Schlamm-Aktivierung" durchgebildeten Abwasserverwertung, wobei z. T. fester, gutverkäuflicher Dünger, zum anderen Teil so reines Wasser resultiert, daß es ohne weiteres dem für die städtische Trinkwasserversorgung dienenden Michigansee zugeführt werden kann.

Zum Schluß sei noch über verschiedene Vorträge rein anorganisch- bzw. organisch-chemischen Inhalts referiert:

B. Moore befaßt sich mit der technischen Gewinnung und den Eigenschaften (namentlich auch den spektroskopischen) der „Seltenen Gase der Atmosphäre", wobei das Helium besonders eingehend abgehandelt wird.

Gleich interessant für den Anorganiker wie für den Organiker sind die Vorträge von:

Franklin: „Reaktionen in flüssigem Ammoniak", wo zahlreiche Vorlesungsexperimente beschrieben werden, die den Parallelismus zwischen wässrigen und ammoniakalischen Lösungen anorganischer und organischer Substanzen dartun, sowie von

Kraus: „Radikale als chemische Individuen", wo die anorganischen und organischen freien Radikale (auch die erst neuerdings entdeckten, wie z. B. ClO_4 oder $[C_6H_5]_3B$) in geistvoller Weise mit den drei Kategorien des Periodischen Systems: den stark elektro-affinen oder negativen, den schwach elektro-affinen oder positiven (metallischen) und den amphoteren Elementen verglichen werden.

Besonders interessant für den Organiker sind endlich folgende Vorträge:

1. A. Levene: „Verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Zuckern, optisch-aktiven Aminosäuren, Oxysäuren und halogenierten Carbonsäuren". Hier werden an Hand zahlreicher Experimentaluntersuchungen des Verfassers viele bemerkenswerte Fakta zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Konstitution mitgeteilt, auf Grund deren z. B. die bisherigen rein chemischen Methoden zur Feststellung der Zusammengehörigkeit von bestimmten Konfigurationen (z. B. eines Alkohols und eines Halogenalkyls) durch optische ergänzt werden konnten. Der Verfasser kommt hierbei auch zu einer neuen Beleuchtung der Waldenschen Umkehrung, sowie zu dem biologisch interessanten Schluß, daß alle in der Natur vorkommenden Aminosäuren die gleiche Konfiguration wie Rechts-Milchsäure aufweisen.

2. H. Irvine: „Kohlehydrate". Es ist reizvoll, den englischen Meister auf dem von ihm so erfolgreich bearbeiteten Gebiet der Polyosen die Schwierigkeiten schildern zu hören, die sich der Konstitutionserforschung solcher Substanzen entgegenstellen. Er weist z. B. nachdrücklich auf die Unsicherheit hin, die sich für die Formulierung der höher molekularen Kohlehydrate schon allein aus der Verschiebbarkeit der Sauerstoffbrücken in den zugehörigen Monosen ergibt.

3. E. Reid: „Synthetisch-organische Chemie". Der Autor bezeichnet den systematischen Aufbau organischer Substanzen von ganz bestimmten, gewünschten Eigenschaften als das Zentral-Problem der organischen synthetischen Chemie, das nur durch ein noch viel eingehender als bisher betriebenes Studium der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Eigenschaften der Lösung zugeführt werden könne, so wie es bis zu einem bestimmten Grade schon auf dem Gebiete der Farbenchemie geschehen sei.

4. M. T. Bogert: „Synthetisch-organische Chemie beim Studium der Riechstoffe". In diesem Vortrag (der in dem Gesamtwerke den Reigen eröffnet) wird ein sehr instruktiver Überblick über die bisher bekannten Beziehungen zwischen Geruch und chemischer Konstitution gegeben, wobei der Verfasser von eigenen Arbeiten über rosenartig riechende Substanzen vom Nerol- bzw. Rhodinal-Typus einerseits, vom μ-Phenylbenzthiazol-Typus andererseits ausgeht.

Wie aus dem vorstehend skizzierten Inhalt des Sammelwerks hervorgeht, ist dieses — vom Verlag auch äußerlich sehr gut ausgestattete — Buch wegen der Fülle des in ihm aufgespeicherten und glänzend dargestellten verschiedenartigsten chemischen Wissens jedem Fachgenossen warm zu empfehlen. **W. König.**

Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Von **K. Jellinek.** Zweite vollständig umgearbeitete Auflage.

I. Band: Grundprinzipien der physikalischen Chemie. Die Lehre vom fluiden Aggregatszustand reiner Stoffe mit 162 Tab. u. 337 Abb. Lex 8°. 1928. LIII u. 966 S. Geh. 82.— M., geb. 86.— M.

II. Band: Die Lehre vom festen Aggregatszustand reiner Stoffe. Die Lehre von den verdünnten Lösungen mit 148 Tab. u. 384 Abb. XIV u. 924 S. Geh. 88.— M., geb. 92.— M.

Trotz der übergroßen Fülle unserer wissenschaftlich-literarischen Produktion besitzen wir kein ausführliches Lehrbuch der physikalischen Chemie, das den Stoff in ähnlichem Umfang behandelt wie Ostwalds klassisches Werk. Die zweite Auflage des letzteren ist, im Jahre 1891 begonnen, bekanntlich ein Torso geblieben, dessen Ergänzung durch eine Anzahl selbständig bearbeiteter Teile, auch wenn sie einmal zu Ende geführt sein wird, kein einheitliches Werk ergibt.

Das Lehrgebäude der pyhsikalischen Chemie hat heute einen derart großen Umfang angenommen, daß die eingehende Behandlung des ganzen Stoffes eine ungemein große und schwierige Aufgabe darstellt, der ein einzelner kaum gewachsen ist. Es verdient daher alle Anerkennung, daß der Verfasser vor dieser Aufgabe nicht zurückgeschreckt ist und, wie die beiden vorliegenden Bände beweisen, sie auch energisch durchzuführen versteht.

Vor längerer Zeit hat der Verfasser bereits die gleiche Aufgabe begonnen, ohne sie damals vollenden zu können. Die beiden im Jahre 1914/15 erschienenen Bände seines Lehrbuches der Physikalischen Chemie sind inzwischen vollständig vergriffen, und der Verfasser hat sich nun zu einer vollständigen Neubearbeitung entschlossen. Das neue Werk soll 5 Bände von je ca. 50 Druckbogen umfassen; die drei noch ausstehenden sollen in Jahresabständen folgen. Die Verteilung des Stoffes ist wie folgt gedacht: Im ersten Band werden die Prinzipien der Kinetik und Thermodynamik sowie der fluide Zustand reiner Stoffe behandelt. Der kristallisierte Zustand sowie die verdünnten Lösungen bilden den Inhalt von Band II. Band III soll die chemische Statik und Kinetik der verdünnten Stoffmischungen einschließlich Elektrochemie enthalten, Band IV die chemische Statik und Kinetik vom Standpunkt der Phasenlehre, Äther- und Relativitätstheorie, Korpuskularstrahlen und Radioaktivität, Band V endlich den elektrischen Aufbau der Atome, Spektren, Photochemie, Verkettung der Atome zu Molekülen, Kristallbau.

Digitized by Google

Das Werk soll in erster Linie Lehrbuch sein, und der Verfasser hat sich bemüht, das Material in Form eines geschlossenen Lehrganges aufzubauen. Ob diese Behandlungsweise bei einem Buch so großen Umfanges noch zweckmäßig ist, muß bezweifelt werden, denn solche Werke pflegen nicht von Anfängern gelesen und vor allen Dingen nicht von Anfang bis zu Ende durchgearbeitet zu werden. Von jedem Leser des Buches muß man voraussetzen, daß er durch Lektüre eines der kürzeren Lehrbücher oder aus der Vorlesung gewisse Vorkenntnisse mitbringt. Es bedeutet daher eine unnötige Erschwerung für den Verfasser wie für den Leser, wenn grundsätzlich darauf verzichtet wird von Ergebnissen Gebrauch zu machen, die erst an späterer Stelle besprochen werden. Die Behandlung eines Gegenstandes muß dann mitunter unterbrochen und an späterer Stelle wieder aufgenommen werden, und es ergeben sich notwendig manche Härten und Mängel in der Disposition.

In der Darstellung tritt besonders das Streben nach Gründlichkeit hervor. Alle Beziehungen werden ausführlich hergeleitet und es wird stets auf exakte und eingehende Beweisführung Wert gelegt. Um das Verständnis zu erleichtern, werden mitunter größere Exkurse in Gebiete der Nachbarwissenschaften, insbesondere das der Mathematik gemacht. — Die kinetische Behandlungsweise liegt dem Verfasser offenbar näher als die thermodynamische, und die kinetischen Ableitungen können im allgemeinen auch als besser gelungen bezeichnet werden.

Dem Experiment wird überall der gebührende Platz eingeräumt. Die Messungsergebnisse sind durch sehr reichliches Zahlenmaterial vertreten, zum Teil in einem Umfang, der über den Rahmen eines Lehrbuches eigentlich hinausgeht. Dem Leser werden die ausführlichen Zusammenstellungen experimenteller Werte vielfach von Nutzen sein. Trotzdem scheint die Frage berechtigt, ob hier nicht des guten zu viel geschehen ist. Nach der Meinung des Referenten würde eine Kürzung nicht nur bezüglich des Zahlenmaterials, sondern auch bezüglich mancher anderen Teile der Bearbeitung im Ganzen nur zum Vorteil gereichen. Bei einem Lehrbuch sollte man berücksichtigen, daß es seinen Zweck nur dann vollständig erfüllt, wenn es zu einem Preis geliefert werden kann, der einer großen Zahl von Lernenden seine Anschaffung ermöglicht. In diesem Sinne bedeutet jede Verringerung des Umfanges einen Gewinn. Die Darstellung würde vielfach eine Kürzung ohne Beeinträchtigung des Inhaltes vertragen und auch dem Äußeren würde ein Verzicht auf zu reichlichen Sperrdruck und Fettdruck nur nützlich sein.

Mit der Breite der Darstellung steht die Exaktheit des Ausdruckes nicht immer im Einklang. Wenn z. B. S. 358 und 808 der Joule-Thomson-Effekt als „adiabatische Expansion eines Gases unter gleichzeitiger Arbeitsaufnahme und Abgabe" gekennzeichnet wird, so ist dies zum mindesten unendlich. — Die Beschreibung von Gay-Lussacs Versuch der adiabatischen Expansion eines Gases ins Vakum (S. 61 und S. 351) ist nicht zutreffend. Gay-Lussac hat tatsächlich die Temperaturen in den beiden Behältern gemessen und Temperaturänderungen von mehreren Graden beobachtet, die auch bei idealen Gasen, entsprechend der Änderung der kinetischen Energie, auftreten müssen. Bei letzteren ist lediglich die Summe beider Temperaturänderungen gleich Null. —

Solche Einzelheiten fallen aber bei der Beurteilung des Gesamtwerkes nicht ins Gewicht, zumal wenn man berücksichtigt, daß die Bewältigung des ungeheuren Stoffes eine subtile Durcharbeitung bis ins Einzelne kaum zuläßt. Das Werk bedeutet jedesfalls eine wertvolle Bereicherung der physikalischen-chemischen Literatur.

F. Pollitzer.

Photochemical Processes. By **G. B. Kistiakowsky.** Research Associate in Chemistry, Princeton University. New-York, The Chemical Catalog Company, Inc. 1928.

Es ist ein Wagnis, über ein in rascher Entwicklung befindliches Gebiet ein Buch zu schreiben. Aber nachdem bei der Tagung der Faraday Society im Oktober 1925, die vollständig der Photochemie gewidmet war, die erfahrensten Autoren eine Musterung des gesamten Gebietes vorgenommen hatten, war die Zeit reif für ein solches Buch.

Als Zweck der Monographie wird im Vorwort die Übermittlung von Kenntnissen auf dem Gebiete der Photochemie in leichtfaßlicher Form bezeichnet. Der Verfasser geht aus von den wichtigsten theoretischen Vorstellungen, die die Photochemie hervorgebracht hat: den Gesetzen von Grotthuß-Draper, Fresnel, Beer-Lambert, Stark und Einstein, den Ausbeuteberechnungen von Bodenstein und den Vorstellungen von Warburg, Nernst, Stern und Volmer über den Primärprozeß und die Folgereaktionen. Diskutiert werden die Franckschе Theorie der adiabatischen Dissoziation und die Weigertschen Vorstellungen über den inneren photoelektrischen Effekt und die wechselseitige Wirkung von Elektronengebern und -fängern. Als grundlegende Theorie wird angenommen: „Die Absorption von Licht ist ein Quantenprozeß, der ein Quant pro absorbierendes Molekül (oder Atom) erfaßt. Die photochemische Ausbeute ist bedingt durch die thermischen (Dunkel-)Reaktionen des Systems, das durch die Lichtabsorption erzeugt worden ist." Die abweichenden Vorstellungen von Lasareff und Plotnikow werden als mit den experimentellen Erfahrungen in Widerspruch stehend, abgelehnt.

Nach dem 1. theoretischen Teil werden im 2. Kapitel die Reaktionen aufgeführt, an denen das Äquivalentgesetz bestätigt werden konnte. Hier findet der „stationäre Zustand", die durch dauernde Energiezufuhr bedingte Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts eingehende Würdigung. Das 3. Kapitel ist den Kettenreaktionen gewidmet, eingehend wird die Chlorknallgasreaktion besprochen, insbesondere die Kinetik dieses Vorganges und die zahlreichen Formeln, die zu seiner Erklärung aufgestellt wurden. Das 4. Kapitel behandelt die sensibilisierten Reaktionen, den Einfluß absorbierender Zusätze auf einen photochemischen Vorgang. Das 5. Kapitel befaßt sich mit der Katalyse und Hemmung, dem Einfluß nicht absorbierender Komponenten in einem photochemischen System. Im 6. Kapitel wird der Einfluß der Wellenlänge und der Temperatur auf die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit darstellt.

Es ist kennzeichnend für das Buch, daß immer das Experiment als Grundlage für die Betrachtungen genommen wird; so vermeidet der Verfasser in äußerst geschickter Weise die Gefahr des Veraltens seiner Darstellung. Nur die sorgfältig studierten photochemischen Reaktionen haben Aufnahme gefunden und werden mit vorbildlicher Übersichtlichkeit aneinandergereiht, um daran die theoretischen Vorstellungen der verschiedenen Autoren zu prüfen. Selten dagegen wird Partei genommen, wenn es sich um widersprechende Experimente handelt; andererseits finden sich in solchen Fällen zahlreiche Anregungen für Versuche zur Beseitigung der Unklarheiten.

Frei von allem unnötigen theoretischen Beiwerk wird hier eine übersichtliche Darstellung des bisher auf experimentellem Wege Erreichten gegeben. Ebenso für den, der sich in die Photochemie einarbeiten will, wie den, der forschend auf dem Gebiete sich betätigt, ist das Buch lesenswert. Darüber hinaus wird es zum Musterbeispiel und Vorbild dafür, wie die Darstellung eines physikalisch chemischen Teilgebietes angelegt und durchgeführt werden soll — durch sein wesentlichstes Merkmal: die Betonung des Experimentes.

Kellermann.

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von **C. Doelter** und **H. Leitmeier.** Band IV., 11.—14 (Bogen 41—80), 1928. Dresden und Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff.

Digitized by Google

Von dem großen Doelterschen Sammelwerk liegen wieder vier Lieferungen vor. Die Hoffnung, daß es bis Ende 1928 vollends zum Abschluß gebracht werde, hat sich leider nicht erfüllt. Die zuletzt erschienenen Hefte enthalten zunächst den Abschluß des Kapitels über Sulfate, und zwar die Uransulfate, sowie komplexe Verbindungen von Sulfaten mit Haloiden, Carbonaten, Phosphaten und Nitraten aus Doelters Feder. Von demselben Verfasser werden dann die Chromverbindungen der Mineralwelt mit besonderer Berücksichtigung des Chromits behandelt und dessen Genesis und Analysen eingehend diskutiert. Auch die Chromspinelle sowie die Chromate der Alkalien und des Bleis finden Berücksichtigung. Die Methoden der Chromanalyse hat E. Dittler zusammengestellt, der auch die Abschnitte über Molybdän- und Wolframverbindungen verfaßt hat. Hier wird zunächst der geochemischen Verteilung der beiden Elemente in der Natur gedacht, und anschließend werden die allgemeinen und speziellen analytischen Methoden der Molybdän- und Wolframmineralien eingehend beschrieben. Die folgenden Kapitel behandeln die Molybdänoxyde, ihre Synthese und ihre Genesis, sowie die chemisch-kristallographischen Beziehungen der Molybdat-Wolframatgruppe. Von den Molybdaten ist das Wulfenit besonders berücksichtigt; und schließlich folgen die Wolframoxyde und Wolframate sowie ein Abschnitt über die Verarbeitung der Wolframoxyde.

In die Behandlung der Uranverbindungen haben sich mehrere Verfasser geteilt. Ed. Körner bespricht zunächst eingehend die analytische Untersuchung der Uranmineralien. Von Fr. Hecht stammt ein Artikel über das Atomgewicht des Bleis in Uranmineralien und über die Atomgewichtsbestimmungen vom Uran. Den Abschnitt über Pechblende und seine Konstitution, der reiches Analysenmaterial enthält, hat G. Kirsch verfaßt. Von Hecht folgt sodann eine Übersicht über die Uran führenden Mineralien und über Uranate und ein Anhang enthält Einzelheiten über uranhaltiges Titanoniobat, Niobat, Tantalat, über Uranphosphate und -vanadate, und Kirsch beschließt diesen Abschnitt mit einem Aufsatz über die Genesis der Uran-Lagerstätten.

Damit schließt die Behandlung der Schwermetall-Mineralien ab, und es folgen nunmehr die Halogenide und ihre Verbindungen mit Metallen. Die Analysenmethoden sind hier wieder von Dittler zusammengefaßt, während der übrige Teil Doelter selbst zum Verfasser hat. In größeren Abschnitten wird hier das Vorkommen der Haloide in der Natur, und sehr eingehend auch die chemische Mineralogie der Haloidsalze, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Verhältnisse, in ausführlichen Einzeldarstellungen besprochen. In den beiden letzten der vorliegenden Hefte sind speziell das Steinsalz, dann Bromnatrium, Jodnatrium, Sylvin, Gemische von NaCl und KCl, ferner Jodkalium, Doppelsalze von Kaliumchlorid mit anderen Chloriden, weiter der Carnallit, das Magnesiumchlorid-Hexahydrat, Tachhydrit, eisenhaltige Doppelsalze und endlich der Rinneit behandelt. Daran schließt sich noch von Doelter ein Abschnitt an über chemische Profile durch die Salzlagerstätten, sowie ein Teil einer größeren Abhandlung von E. Jänecke über die Entstehung der Salzlagerstätten.

Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Leider muß aber wiederholt darauf hingewiesen werden, daß durch eine unzweckmäßige Wahl der Schriftarten- und -größen für die Kapitelüberschriften die Gesamtübersicht außerordentlich beeinträchtigt wird. Lb.

Catalytic Processes in applied Chemistry. By T. P. Hilditch, campbell brown professor of industrial chemistry in the University of Liverpool. 2. Band der Monographien über angewandte Chemie, herausgegeben von E. Howard. London 1929. Chapmann & Hall Ltd., 11 Henriette Street 11, W. C. 2. 360 Seiten. Preis 6 Schilling.

Der Inhalt des Buches ist in 4 Kapitel geteilt.

1. Kapitel. Die allgemeinen Grundlagen katalytischer Vorgänge.
   1. Allgemeines über den Gebrauch und das Verständnis katalytischer Prozesse.
   2. Theoretische Grundlagen der Katalyse an festen Oberflächen.
   3. Die Wirkung der Enzyme.
   4. Theoretische Grundlagen der Katalyse in homogenen Systemen.

2. Kapitel. Katalyse anorganischer Reaktionen an festen Oberflächen.
   1. Allgemeiner Überblick technischer heterogener Katalysen und die verschiedenen Formen, in denen die Katalysatoren in der Industrie Verwendung finden.
   2. Die katalytische Erzeugung von Wasserstoff, Methan, Methylalkohol und anderer Stoffe aus Wassergas und ähnlichen Gasen.
   3. Die industrielle Synthese von Ammoniak und von Harnstoff.
   4. Die industrielle Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure.
   5. Die Schwefelsäure-Industrie.
   6. Herstellung von Chlor nach dem Deacon- oder Weldon-Prozeß.
   7. Hydrogenisationen und Dehygenisationen in Gegenwart reduzierter Metalle.
   8. Reaktionen von Gasen oder Dämpfen bei Gegenwart von Metalloxyden.
   9. Hydrogenisation flüssiger organischer Stoffe in Gegenwart reduzierter Metalle.
   10. Gebrauch aktiver Kohle als Katalysator.

3. Kapitel. Katalyse organischer Reaktionen an der Oberfläche von Kolloiden.
   1. Alkoholische Vergärung von Zucker.
   2. Erzeugung gewisser Säuren aus Zucker durch Vergärung.
   3. Herstellung von Essigsäure durch biochemische Oxydation von Alkohol.
   4. Andere industrielle Vergärungsprozesse, ausgehend von Stärke oder Cellulose.
   5. Hydrolyse von Fetten durch Lipase.

4. Kapitel. Homogene Katalyse in flüssigen Medien.
   1. Industrielle Synthese organischer aliphatischer Verbindungen aus Acetylen und Äthylen.
   2. Hydrolytische Vorgänge in flüssigen Systemen.
   3. Esterifizierung und Dehydrierung von Alkoholen durch Mineralsäuren.
   4. Beispiele anderer homogener Katalysen, die in der organisch-chemischen Industrie Verwendung finden.

Das Buch gibt auf verhältnismäßig kleinem Raum einen ausgezeichneten Überblick über die wichtigsten Anwendungen der Katalyse in der Industrie. Dies konnte nur dadurch erreicht werden, daß mit großem Geschick nur das Wesentliche herausgearbeitet wurde. Sein Erscheinen wird deshalb von weiten Kreisen begrüßt werden. E. M.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Digitized by Google

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V. zu Berlin vom 8. bis 12. Mai 1929.

Vorbericht.

In diesem Jahre hatte sich die D.B.G. Berlin zum Tagungsort erwählt. Berlin, wo sie schon zweimal in harter Zeit, nämlich in den Jahren 1916 und 1918 ihre Hauptversammlung abhielt — damals unter ungleich bescheideneren Verhältnissen als heute

Es war ein glänzendes Aufgebot von bedeutenden Gelehrten des In- und Auslandes, die sich hier, in der Weltstadt von internationalem Ruf auf geistigem und kulturellem Gebiete, zusammenfanden. Angesehene Namen des Auslandes las man in der Teilnehmerliste; unter den vielen dieser Art mögen genannt sein: die Herren Abel-Wien, Billmann-Kopenhagen, Centnerszwer-Riga, Cohen-Utrecht, Donnan-London, Fichter-Basel, V. Henri-Zürich, Hüttig-Prag, Komppa-Helsingfors, Kruyt-Utrecht, W. J. Müller-Wien, Putnoky-Budapest, Reinders-Delft, H. S. Taylor-Princeton, Wibaut-Amsterdam u.a.m. Von diesen erfreuten uns durch Vorträge die Herren Abel-Wien, Centnerszwer-Riga, Cohen-Utrecht, Fichter-Basel, Kruyt-Utrecht, W. J. Müller-Wien, H. S. Taylor-Princeton, Wibaut-Amsterdam. Herr Taylor hatte auf besondere Einladung der D.B.G. sich in dankenswerter Weise den Mühen der weiten Fahrt unterzogen.

Es galt einen Überblick zu gewinnen über den Stand der Forschung auf dem heute zu fundamentaler Wichtigkeit gewordenen Gebiet der „Heterogenen Katalyse". Hier kamen in zusammenfassenden Vorträgen die hervorragendsten Vertreter dieses Wissenszweiges zu Worte. Zahlreiche Einzelvorträge, die den gleichen Gegenstand behandelten oder ihm doch nahestanden, schlossen sich an. Es ist nicht zu verwundern, daß dieses wiederum mit besonderem Geschick gewählte Thema zahlreiche Teilnehmer zum Tagungsorte hinzog. Vermochte doch der große Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses, der etwa 800 Zuhörer bergen kann, die noch nie dagewesene Teilnehmerzahl kaum zu fassen. Die Fülle der Vorträge machte es notwendig, nicht nur im großen Hörsaal des Langenbeck-Virchow-Hauses, sondern auch in dem kleineren Vortragsraum desselben die vielen Redner zu Worte kommen zu lassen.

Hier sei erwähnt, daß gelegentlich dieser Tagung eine Reihe von Ehrungen ausgesprochen wurden:

Die Ehrenmitgliedschaft erhielten auf Beschluß der Hauptversammlung die Herren Carl Bosch, Fritz Haber, Oscar v. Miller, Max Planck, Gustav Tammann.

Weiterhin hat der Ständige Ausschuß beschlossen, die Bunsen-Denkmünze den Herren Nicodem Caro und Alwin Mittasch für ihre hervorragenden Verdienste um die Entwicklung der Stickstoffindustrie zu verleihen.

Mit der Bedeutung und Höhe der wissenschaftlichen Veranstaltung wetteiferte in würdigster Weise die gesellige Seite der Berliner Hauptversammlung. Die Stadt Berlin, die sich völlig der Tragweite dieser Tagung bewußt war, hatte nicht nur durch eine glänzende Festaufführung im Staatlichen Schauspielhaus („Der Londoner verlorene Sohn" von Shakespeare), sondern auch durch eine Einladung zum Festmahl im Berliner Rathause in hervorragendem Maße dazu beigetragen, den äußeren Rahmen der Tagung zu verschönen.

Ein herrlicher Sonntagsausflug beschloß die arbeitsreichen Tage. Wie im Vorjahre zum schönen Starnberger See, so strömten auch dieses Mal die Teilnehmer hin zum Wasser. Eine prachtvolle Dampferrundfahrt über die Havelseen verbunden mit dem Besuche der Schloßanlagen zu Potsdam (Neues Palais und Sanssouci) erfreute bei herrlichstem Wetter die Teilnehmer.

Die Berliner Hauptversammlung, die bisher die größte unter allen Tagungen der D.G.B. vorstellt, wird daher in vielfacher Beziehung den Mitgliedern in unvergeßlicher Erinnerung bleiben.

Herzlicher Dank gebührt vor allem dem Ortsausschuß und der Stadt Berlin, die beide so Wesentliches zum Gelingen der Tagung beitrugen. W. B.

American Electrochemical Society (A.E.S.).

Herbstversammlung in Pittsburgh.

Am 18., 19. und 20. September findet, wie bereits mitgeteilt, die Herbstversammlung der A.E.S. in Pittsburgh statt.

Der Hauptverhandlungsgegenstand betrifft „Contribution of Electrochemistry to Aeronautics".

Die Manuskripte dürfen nicht später als bis zum 15. Juli eingesandt werden. Über ein Dutzend Handschriften liegen bereits vor.

Die Vorbereitungen zur Pittsburger Tagung liegen in den Händen des außerordentlich rührigen Ortsausschusses:

Charles A. Styer, Chairman.
R. E. Zimmermann, Finance.
C. B. Gibson, Entertainment.
E. S. Taylerson, Arrangements.
S. L. Goodale, Plant Visits.
J. H. James, Local Membership.
W. A. Hamor, Publicity and Press.
Mrs. H. K. Hitchcock, Chairman, Ladies' Committee.

The Institute of Metals.

Das Institute of Metals hält in diesem Jahre seine Herbstversammlung vom 9. bis 12. September in Düsseldorf ab. Dies ist das erste Mal, daß die große Internationale Metallurgische Gesellschaft in Deutschland zusammentritt. Man hofft, daß mehrere Hunderte von Ingenieuren und Metallurgen aus allen Teilen der Welt diese Versammlung besuchen werden. Die Tagung ist nur für Mitglieder zugänglich. In Deutschland besitzt das Institute of Metals bereits mehr als 100 Mitglieder, und es wird erwartet, daß diese Anzahl sich noch um ein Bedeutendes vor dem Beginn der Düsseldorfer Versammlung steigert. Der Vorstand des Instituts wird sehr gern Anmeldungen zur Mitgliedschaft von deutschen Ingenieuren und Metallurgen entgegennehmen. Derartige Anmeldungen sind zu richten an den Geschäftsführer, Herrn G. Shaw Scott, 36, Victoria Street, London.

Der Geschäftsführer hat sich in dankenswerter Weise dazu bereit erklärt, allen Interessenten, die sich an die obige Anschrift wenden, ein Heft in deutscher Sprache zu übersenden, das die Ziele und die Arbeiten des Institutes behandelt.

Digitized by Google

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. P. Duden, Vorsitzender des Vereins Deutscher Chemiker, Vorsitzender des Direktoriums der I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst a. M., wurde an Stelle von Geh.-Rat Oppenheim in der Sitzung des Genossenschaftsvorstandes der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie zum ersten Vorsitzenden gewählt.

Prof. Dr. L. Michaelis, an der Johns-Hopkins-Universität, Baltimore, wurde zum lebenslänglichen Mitglied des Rockefeller Institutes, New-York, ernannt.

Prof. Dr. Paneth, Berlin, hat den Ruf auf den Lehrstuhl der Chemie an der Universität Königsberg als Nachfolger von Prof. Dr. H. Meerwein angenommen.

Dr. G. F. Hüttig, Prof. für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, ist die Professur für physikalische Chemie an der Deutschen Universität Prag angeboten worden.

Prof. Dr. Dr. med. h. c. G. Bredig, Direktor des Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Karlsruhe, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Russischen Akademie der Wissenschaften in Leningrad gewählt.

Priv.-Doz. Dr. L. Wolf, Königsberg, hat sich für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe habilitiert.

Dr. B. Bleyer, o. Prof. der pharmazeutischen und Lebensmittelchemie an der Universität München, wurde zum Mitglied des Bayerischen Obermedizinal-Ausschusses ernannt.

Dr. Bernward Garre, Assistent am Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule Danzig, hat sich dortselbst für das Fach der Materialkunde, insbesondere Metallographie, habilitiert.

Dr. v. Philipsborn, Priv.-Doz. und Oberassistent an der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum o. Prof. für Mineralogie und Lötrohrprobierkunde an der Bergakademie Freiberg am 15. April berufen.

E. Waldschmidt-Leitz, Prof. für Biochemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, wird einer Einladung der Klinik Mayo (Rochester, Minnesota, U.S.A.), daselbst Gastvorlesungen abzuhalten, Folge leisten.

Geh.-Rat Prof. Dr. Alfeld Stavenhagen, der über 30 Jahre an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg wirkte, beging am 29. April seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. E. Wedekind wurde für die Dauer seines Rektoratsjahres ab 1. April 1929 an der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden von seinen Lehrverpflichtungen an der Universität Göttingen befreit.

Prof. Dr. B. Rassow, Vorsteher der Technologischen Abteilung der Universität Leipzig, wurde mit der Stellvertretung in der Leitung des Chemischen Laboratoriums und in der Professur für Chemie bis auf weiteres beauftragt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Juni einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2413. Terwen, Dr. J. W., Chemiker an den Ölwerken Calvé-Delft, Heemskerkstraat 15, Delft; durch Nieuwenburg und Reinders,

„ 2414. Geilmann, Priv.-Doz. Dr. Wilhelm, Hannover, Theodorstr. 5a p.; durch Bachmann.

„ 2415. Fischer, Dr. Werner, Hannover, Alleestr. 21; durch Bachmann.

„ 2416. Helfer, Dr.-Ing. Julius, Clausthal, Metallhüttenmännisches Institut der Bergakademie Clausthal i. H.; durch Grube.

„ 2417. Schönmann, Dipl.-Ing. Gustav, Stuttgart, Helferichstr. 1, IV; durch Grube.

„ 2418. Bornhak, Dipl.-Ing. Reinhard, Stuttgart, Rotebühlstr. 57; durch Grube.

„ 2419. Fegert, Dipl.-Ing Fritz, Stuttgart Seestr. 101, II; durch Grube.

Nr. 2420. Mohr, Frl. cand. chem. Liesel, Stuttgart, Neckarstr. 42; durch Grube.

„ 2421. Dötsch, cand. chem. Ernst, Stuttgart, Zimmermannstr. 13, p.; durch Grube.

„ 2422. Frank, Prof. Dr. Fritz, Berlin W 35, Lützowstraße 96; durch Bachmann.

„ 2423. Knoll, Dr. Albert, Ludwigshafen a. Rh., Oberes Rheinufer 29a; durch Bachmann.

„ 2424. Weinberg, Geh.-Rat Dr. A. v., Frankfurt a. M., Feuerbachstr. 50; durch Bachmann.

„ 2425. Wicking-Institut für Zement- und Betonforschung, Materialprüfungsanstalt, Lengerich (Westf.); durch Bachmann.

„ 2426. Kirschbaum, Adolf, Direktor der Saccharinfabrik, Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Alt-Salbke 49; durch Bachmann.

„ 2427. Keller, Dr. Martin, Assistent am Nahrungsmittelchemischen Institut der Universität Jena, Schillerstr. 1; durch Sieverts.

„ 2428. Schweitzer, Dr. Jean, Berlin-Lichterfelde-West, Holbeinstr. 23; war früher bereits Mitglied.

Digitized by Google

Nr. 2429. Binkele, Dr. Heinrich, Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg; durch Trautz.
„ 2430. Preußische Bergwerks- und Hütten-Aktien-Gesellschaft, Abteilung Salz- und Braunkohlenwerke, Berginspektion Bleicherode in Bleicherode; durch Bachmann.
„ 2431. Seidenschnur, cand. chem. Ilse, Stuttgart; durch Brunck.
„ 2432. Chemische Abteilung der Geologischen Landesanstalt (Vertreter: Abteilungsdirektor Prof. Dr. Ganssen), Berlin N 4, Invalidenstraße 44; durch Bachmann.
„ 2433. Schöpel, cand. chem. Heinz, Leipzig C 1, Eilenburger Str. 32, III, l.; durch Le Blanc.
„ 2434. Masing, Dr. phil. Georg, Berlin W 30, Nollendorfstr. 29/30; durch Bachmann.
„ 2435. Marxen, stud. Johannes, Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut; durch Drucker.
„ 2436. Ootuka, Dr. Haruo, Prof. für Physik der Technischen Hochschule zu Tobata in Japan, z. Zt. Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 93, bei Gerhard; durch Bachmann.
„ 2437. van Liempt, Dipl.-Ing. J. A. M., Leeuwerik-laan 12, Eindhoven (Holland); durch Bachmann.
„ 2438. Diamalt A.-G., München, Karolinenplatz 3; durch Bachmann.
„ 2439. Pflanzenernährungsinstitut Hohenheim, Vorstand: Prof. Dr. M. Andronikow-Wrangell, Hohenheim (Württemberg); durch Bachmann.
„ 2440. Münch, Dr. Gustav, Frankfurt a. M.-Griesheim, Griesheimer Stadtweg 41; durch Buchner.
„ 2441. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen-Aktiengesellschaft, Höllriegelskreuth b. München; durch Pollitzer.
„ 2442. Staudinger, Prof. Dr. H., Freiburg i. Br., Albertstr. 21; durch Bachmann.
„ 2443. Continental Caoutchouc und Guttapercha-Co., Hannover; durch Bachmann.
„ 2444. Eichengrün, Dr. Artur, Berlin-Charlottenburg 9, Kaiserdamm 34; durch Buchner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2473. Wolff, Dr. Hermann, Dessau, Herzogsallee 5.
„ 2474. Stern, Prof. Dr. O., Hamburg 36, Jungiusstr. 9.
„ 2475. Harteck, Dr. Paul, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4–6.
„ 2476. Birstein, Dr. Vera, Berlin NW 87, Solinger Straße 11, I.
„ 2477. Toja, Dr. Virginio, Werk Monteponi-Monteponi (Cagliari, Sardinien).
„ 2478. Beckmann, Dr. H., Berlin SW 11, Askanischer Platz 3.
„ 2479. v. Deines, Dr. Ortwin, Charlottenburg, Fridericiastr. 5.
„ 2480. Rabald, Dr. Erich, Mannheim, Schumannstr. 5.

Adressenänderungen.

Nr. 879. Specketer, Dr. phil. Dr.-Ing. h. c. H., Vorstandsmitglied der I. G. Farbenindustrie A.-G., Griesheim-Elektron, jetzt Frankfurt a. M.-Griesheim, Griesheimer Stadtweg 55; früher Rathenaustr. 32.
„ 2217. Fedorova, Frln. O, S., Ivanovo-Vossnessensk, Michailowskaja N 7, Wohn 4; früher Nebuzzibovka 4/10.
„ 2324. Hückel, Priv.-Doz. Dr. Erich, jetzt Universitets-Institut for teoretisk Fysik, Blegdamsvej 15, Kopenhagen; früher London.
„ 2180 Kistiakowsky, Prof. Dr. Wl., Wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften, Polytechn. Institut Kalinin, Leningrad, Wohn 75b; früher Wohn 71.
Nr. 1550. Sierp, Heinrich, jetzt Berlin, Königsgrätzerstraße 106; früher München.
„ 1881. Pohle, Dr. M., jetzt Köln-Mülheim, Graf-Adolf-Straße 8; früher Elberfeld.
„ 1672. Tramm, Dr. Heinrich, jetzt Sterkrade-Holten, Holzstr. 22; früher Gehrte bei Bochum.
„ 1460. Giulini, Direktor Dr. phil. Renzo, jetzt Lübeck-Herrenwyck.
„ 1466. Dolch, Dr.-Ing. Paul, jetzt Wildau, Kreis Teltow, Villa Kunheim; früher Charlottenburg.

A.E.F.

Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen.

Es sei hingewiesen auf die in der elektrotechnischen Zeitschrift erschienene Veröffentlichung,

Satz 9, neue Fassung, Entwurf.
Maße und Gewicht.
(Din 1305).

Weiterhin gingen Berichte über die Teilsitzungen am 19. und 20. April sowie über die Vollsitzung am 20. April ein, ferner der Entwurf 5 über Wechselstromgrößen.

Transactions of the Faraday Society.

Blatt Nr. 97.
Vol. XXV. Part 6. June 1929. 5s.

Contents.

Crystal Structure and Chemical Constitution.

A General Discussion.

A Lecture—entitled Crystal Structure and Chemical Constitution. By Prof. V. M. Goldschmidt.

Further Contributions to a General Discussion.

Part I. Inorganic Compounds.

A Note on Co-ordination Numbers. By F. I. G. Rawlins.

The Etch Figures of Sylvine. By Prof. T. M. Lowry and M. A. Vernon.

Atomic Arrangement in the Silicates. By Prof. W. L. Bragg.

On the Constitution of the Felspars. By Prof. E. Schiebold.

On the Constitution and the Structure of Ultramarine. By Prof. F. M. Jaeger.

Part II. Organic Compounds.

Introduction. By Sir William Bragg.

A Hydroncarbon Model. By Dr. A. Müller.

Limitations in the Method of identifying Long Chain Compounds by a Measurement of their Spacings. By Dr. H. S. Piper.

X-Ray Evidence on the Structure of the Benzene Nucleus. By Mrs. K. Lonsdale.

Part III. Metals.

The Problem of Metallic State. By Dr. J. D. Bernal.

X-Ray Studies on Alloys. By Prof. A. F. Westgren and G. Phragmén.

Part IV. General.

On the Intensity, Sharpness and Reducibility of the Debye-Schesser Lines. By Prof. A. Reis.

The Methods of Determining the Size and Shape of Small Crystals. By Prof. H. Mark.

Lattice Determination in Polycrystalline Aggregates. By Dr. K. Weissenberg.

Allotropy and the Determination of Densities by X-Rays. By Dr. N. H. Kolkmeijer.

An Integrating Photometer for X-Ray Crystal Reflections. By Dr. W. T. Astbury.

A Two-circle X-Ray-Spectrometer. By W. A. Wooster.

Report on Recent Developments of Wave Mechanics Band its earing on Crystal Structure. By Prof. P. P. Ewald.

Digitized by Google

A Report of the General Discussion held on March 14th and 15th will appear in a subsequent issue of the "Transactions".

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques.

Subskription für Band VII (1925 bis 1926.)

Band VII erscheint in zwei Halbbänden und wird ca. 2000 Seiten umfassen.

Subskriptionspreis für Mitglieder wissenschaftlicher Gesellschaften und Institute: geh. 345 frcs., geb. 375 frcs.

Band VI (1923 bis 1924). Dieser Band ist zur Zeit erhältlich für: geh. 530 frcs., geb. 610 frcs.

Die Besteller des Bandes VII erhalten zum Vorzugspreis von: geh. 345 frcs., geb. 375 frcs.

Vorhergehende Bände: Um den früheren Abonnenten, die die vor 1914 erschienenen Bände I, II und III besitzen, die Vervollständigung des Werkes zu ermöglichen, ist das Internationale Komitee bereit, die Bände IV (1913 bis 1916) und V (1917 bis 1922) mit einer Ermäßigung des gegenwärtigen Preises um 50% zu überlassen.

Bestellungen der Bände sowie die Subskription für Bd. VII sind **bis zum 30. Juni 1929** an den General-Sekretär des Komitees

M. le Dr. Charles Marie, 9 Rue de Bagneux, Paris (VIe)

einzusenden.

In Vorbereitung: a) Sachverzeichnis für die 1. Serie (Band I bis V). Dieses Verzeichnis enthält ca. 20000 Namen von Substanzen, die in den fünf Bänden vorkommen, mit Angabe sämtlicher an ihnen vorgenommenen Bestimmungen. Erscheint Ende 1929.

b) Band VIII (1927 bis 1928). Erscheint Ende 1930.

Erste Serie (Bd. I bis V). Das Komitee verfügt nur über eine geringe Zahl der kompletten Serie. Der gegenwärtige Preis der fünf Bände, inkl. des Sachverzeichnisses, beträgt 2500 frcs.

Weltkraftkonferenz.

Mitteilung der Pressestelle.

Als Eröffnungstermin für die nächste Teilkonferenz der Weltkraftkonferenz in Barcelona ist der 15. Mai ds. Js. beibehalten worden. Demnach fällt der Beginn der Veranstaltung nicht mehr mit dem der großen Weltausstellung zusammen, deren Eröffnung bekanntlich auf den 19. Mai verschoben ist. Für die Konferenz, in der die Ausnutzung der Wasserkräfte nach hydrologischen, technischen, wirtschaftlichen, finanziellen und gesetzlichen Gesichtspunkten sowie unter Berücksichtigung der Forderungen des Wasserschutzes behandelt wird, sind aus Deutschland vier wissenschaftliche Beiträge durch das Deutsche Nationale Komitee der Weltkraftkonferenz vorgelegt worden. Als offizielle Delegierte dieses Komitees haben vorläufig Geh. Baurat Prof. Dr.-Ing. de Thierry, Vorsitzender des Deutschen Verbandes Technisch-Wissenschaftlicher Vereine und Prof. Dr.-Ing. C. Matschoss, Direktor des Vereins deutscher Ingenieure sowie Ministerialrat Hoebel vom Reichsverkehrsministerium und Ob.-Reg.-Rat Dr. Bree vom Reichswirtschaftsministerium ihr Erscheinen bei der Tagung zugesagt.

Der im Oktober ds. Js. in Tokio stattfindende Weltingenieurkongreß ist gleichfalls mit einer Teilkonferenz der Weltkraftkonferenz verbunden. Aus Deutschland sind bis jetzt 36 Teilnehmer angemeldet. Die meisten von ihnen werden, der Einladung des amerikanischen Komitees folgend, den Reiseweg über die Vereinigten Staaten wählen, um die Fahrt gemeinsam mit den amerikanischen Delegierten über Washington, Chicago, Los Angeles, Hollywood, San Francisco zu unternehmen. Auch für die Route über Sibirien und Indien liegen Anmeldungen vor.

Für die nächste große Vollsitzung der Weltkraftkonferenz, die vom 16. bis 25. Juni 1930 als Zweite Weltkraftkonferenz in Berlin stattfindet, sind die wissenschaftlichen Vorarbeiten in den technischen Fachausschüssen soweit fortgeschritten, daß sämtlichen 47 Mitgliedsländern bereits ausführliche Anregungen für die zur Konferenz einzureichenden Berichte übermittelt werden konnten. Sie haben in der gesamten Fachwelt lebhaften Widerhall gefunden. Welchen regen Anteil besonders die deutschen interessierten Kreise an der Veranstaltung nehmen, beweist die Tatsache, daß beispielsweise die Vereinigung der Elektrizitätswerke beabsichtigt, mit Rücksicht auf die Weltkraftkonferenz ihre große Hauptversammlung vom Jahre 1930 auf das Jahr 1931 zu verlegen. Für die gesellschaftlichen Veranstaltungen sind bereits umfassende Vorbereitungen getroffen, so daß man der Zweiten Weltkraftkonferenz in Berlin in jeder Hinsicht mit großen Erwartungen entgegensehen darf.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft:

1. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, Volume 10.

Nr. 182, 183, 184, 185, 186, 187.

Nr. 183: „The X-ray diffraction haloes in the aqueous solutions of electrolytes". By H. Shiba and T. Watanabe.

Nr. 184: „A study of the Helium band spectrum". By S. Imanishi.

Nr. 186—187: A Rosy muscovite from suizawa and a dark-grey muscovite from doi.
A Pink kaolin, and ruthenium as a minor constituent of the tanokami kaolins. By S. Imori and J. Yoshimura.

2. Abstracts from Rikwagaku-Kenkyu-Jo-Iho (The Bulletin of the Institute of physical and chemical Research), a) Volume 8, Number 3, March 1929.

Aus dem Inhalt:

An Accelerometer Utilizing Piezo-Elektricity. By K. Yamagushi.

On the Separation of Ruthenium and Osmium, and the Use of Bedzene in the Ionometric Titration of Osmium. By S. Saito.

On the Theory of the Plasticity of Metals. By H. Shoji.

The Radioactive Constituents of Hokutolites and Other Minerals of Japan. By J. Yoshimura.

b) Volume 8, Number 4, April 1929.

Benzyläther der Cellulose. Von T. Nakashima.

Über Celluloscamin und Celluloseanilin. Von I. Sakurada.

Über die selektive Wirkung der drei Hydroxylgruppen der Cellulose. Von T. Nakashima und I. Sakurada.

Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck.

I. Versuche über die katalytischen Wirkungen einiger Metalle mittels Erhitzungskurve. Von S. Kodama.

Über die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds unter gewöhnlichem Druck.

II. Versuche über die Einflüsse einiger Stoffe auf die katalytische Wirkung des Kobalts mittels Erhitzungskurve. Von S. Kodama.

On the Nature of the Carbon Produced by the Catalytic Decomposition of Carbon Monoxide with Iron. By T. Watanabe.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

CHEMICAL LIBRARY

JUL 24 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

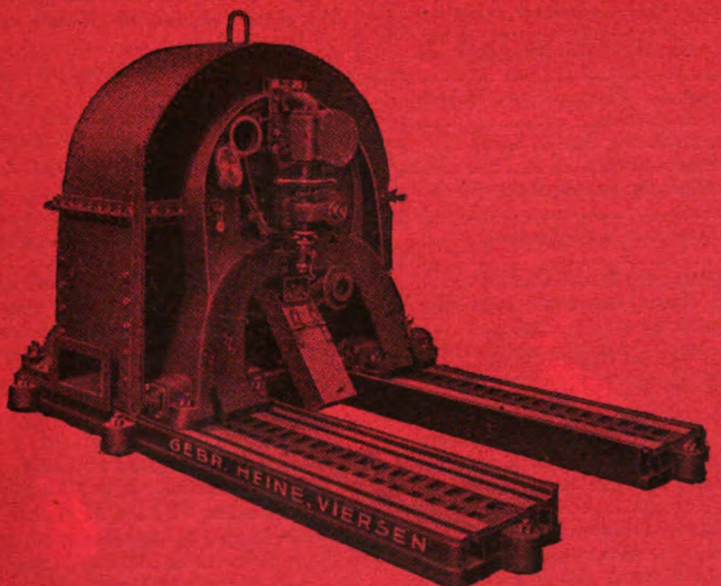
K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 7 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | Juli 1929 (S. 385–466)

Von der **„Zeitschrift für Elektrochemie"** erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Heine-Zentrifugen



Nr. 1438a. Zentrifuge für kontinuierlichen Betrieb mit hydraulischer oder mechanischer Selbstentleerung während des Laufes. Vorderer Lagerbock ausfahrbar. Inneres der Maschine bequem zugänglich

Gebr. Heine Viersen Rhld.

Größte Zentrifugen-Fabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des siebenten Heftes

Phasentheoretische Untersuchung über die Entzuckerung der Melasse. I. Mitteilung. Von Kyosuke Nishizawa und Yoshikazu Hachihama 385
Die Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd und die Entstehung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken. Von Hugo Ditz 392
Zur Passivitätsfrage der Metalle. Von I. N. Stranski und Z. C. Mutaftschiew 393
Über die Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes. Von M. Le Blanc und R. Jäckh 395
Weitere Beobachtungen über die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle. Von F. Foerster und K. Klemm 409
Die Adsorption von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie. Von H. Zeise 426
Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption. Von M. Polanyi 431
Über eine Meßmethode des Luminiscenzlichtes. Von J. Plotnikow 432
Apparatur für starkes ultraviolettes und ultrarotes Licht und über das Photographieren mit Wärmestrahlen. Von J. Plotnikow 434
Die Rotationsdispersion optisch-aktiver Ammoniumsalze. Von E. Wedekind und G. L. Maiser ... 438
Über das allgemeine Verdünnungsgesetz und den Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation. Von W. Tretjakow 440
Das Reduktionsgleichgewicht des Bleisulfids und die chemischen Konstanten von Schwefel und Schwefelwasserstoff. Von Karl Jellinek und August Deubel 451
Über den Raum der Molekeln. Von W. Herz 457
Eine Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung. Von L. Hock und C. L. Nottebohm 458
Zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Salzdämpfen (Nachtrag). Von Hugo Querengässer 459
Bemerkungen zur Diskussion über die Passivitätstheorie. Von Robert Müller 459
Zeitschriftenschau 460
Bücherschau 462
Nachrichtenteil 463
Versammlungen und Versammlungsberichte 463
Hochschul- und Personalnachrichten 464
Vereinsnachrichten 465

Sachen

Adsorption, Grundlagen der Potentialtheorie der, Polanyi 431
Adsorption von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie, Zeise 426
Amalgamen, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- oder Erdalkali, bei Stromdurchgang, Le Blanc und Jäckh 395
Ammoniumsalze, Rotationsdispersion, Wedekind und Maiser 438
Bleisulfid, Reduktionsgleichgewicht, Jellinek und Deubel 451
Bücherschau 462
Dissoziation, elektrolytische und Verdünnungsgesetz, Tretjakow 440
Entzuckerung der Melasse, Phasentheoretisches, Nishizawa und Hachihama 385
Ferrohydroxyd, Wasserzersetzung durch, Ditz 392
Hochschul- und Personalnachrichten 464
Kalisalzbergwerken, Entstehung des Wasserstoffs in, Ditz 392
Leitvermögen, elektrisches, von Salzdämpfen, Querengässer 459
Luminescenzlicht, Meßmethode, Plotnikow 432
Melasse, Entzuckerung der, Phasentheoretisches, Nishizawa und Hachihama 385
Metalle, Form der elektrolytisch abgeschiedenen, Foerster und Klemm 409
Molekel, ihr Raum, Herz 457
Nachrichtenteil 463
Passivität der Metalle, Stranski und Mataftschiew 393
Passivitätstheorie, Bemerkung zur Diskussion über, R. Müller 459
Rotationsdispersion optisch-aktiver Ammoniumsalze, Wedekind und Maiser 438
Salzdämpfe, elektrisches Leitvermögen, Querengässer 459
Schwefel, chemische Konstanten, Jellinek und Deubel 451
Schwefelwasserstoff, chemische Konstanten, Jellinek und Deubel 451
Thermostaten, Verbesserung an, mit elektrischer Heizung, Hock und Nottebohm 458
Ultrarotes und -violettes Licht, Apparatur für starkes, Plotnikow 434
Verdünnungsgesetz und Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation, Tretjakow 440
Vereinsnachrichten 465
Versammlungen und Versammlungsberichte 463
Wärmestrahlen, Photographieren mit, Plotnikow 434
Wasser, Zersetzung durch Ferrohydroxyd, Ditz ... 392
Wasserstoff, Entstehung in Kalisalzbergwerken, Ditz 392
Zeitschriftenschau 460

Personen

Le Blanc, M. und R. Jäckh, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes 395
Deubel, August s. Karl Jellinek
Ditz, Hugo, Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd und die Entstehung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken 392
Foerster, F. und K. Klemm, Beobachtungen über die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle 409
Hachihama, Yoshikazu s. Kyosuke Nishizawa
Herz, W., Raum der Molekeln 457
Hock, L. und C. L. Nottebohm, Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung 458
Jäckh, R. s. M. Le Blanc
Jellinek, Karl und August Deubel, Reduktionsgleichgewicht des Bleisulfids und die chemischen Konstanten von Schwefel und Schwefelwasserstoff 451
Klemm, K. s. F. Foerster
Maiser, G. L. s. E. Wedekind
Müller, Robert, Passivitätstheorie 459
Mutaftschiew, Z. C. s. I. N. Stranski
Nishizawa, Kyosuke und Yoshikazu Hachihama, Phasentheoretische Untersuchung über die Entzuckerung der Melasse. I. Mitteilung ... 385
Nottebohm, C. L. s. L. Hock
Plotnikow, J., Apparatur für starkes ultraviolettes und ultrarotes Licht und über das Photographieren mit Wärmestrahlen 434
Plotnikow, J., Meßmethode des Luminiscenzlichtes 432
Polanyi, M., Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption 431
Querengässer, Hugo, Elektrisches Leitvermögen von Salzdämpfen (Nachtrag) 459
Stranski, I. N. und Z. C. Mutaftschiew, Passivitätsfrage der Metalle 393
Tretjakow, W., Allgemeines Verdünnungsgesetz und der Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation 440
Wedekind, E. und G. L. Maiser, Rotationsdispersion optisch-aktiver Ammoniumsalze 438
Zeise, H., Adsorption von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie 426

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Juli 1929. Nr. 7 (S. 385—466).

PHASENTHEORETISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE ENTZUCKERUNG DER MELASSE.

1. Mitteilung:

DAS TERNÄRE SYSTEM SACCHAROSE-WASSER-BARIUMOXYD ODER STRONTIUMOXYD.

Von *Kyosuke Nishizawa* und *Yoshikazu Hachihama*.

(Institut für chemische Technologie, Tohoku, Kaiserliche Universität zu Sendai, Japan.)

Seit 1923 sind in unserem Laboratorium phasentheoretische Untersuchungen über die sogenannten „Saccharatprozesse" ausgeführt worden. Das Gleichgewicht des ternären Systems Bariumoxyd-Saccharose-Wasser bei 25° C, 45° C[1]) und 75° C[2]), das zum Bariumprozeß in Beziehung steht, ist schon mitgeteilt worden. Die Untersuchungen über das System Saccharose-Wasser-Strontiumoxyd oder Calciumoxyd sind von uns fortgesetzt worden, aber in dieser Zeit veröffentlichten G. Grube und M. Nußbaum[3]) von ganz demselben Standpunkt aus einen Bericht über das Gleichgewicht des ternären Systems Strontiumoxyd-Saccharose-Wasser bei 11 verschiedenen, zwischen 0° C bis 100° C liegenden Temperaturen. Aber unsere Resultate dieses Systems bei 75° C weichen ziemlich stark von dem ihren bei derselben Temperatur ab, deshalb teilten wir damals vorläufig das schon gewonnene Gleichgewicht bei 75° C mit[4]).

Danach ersahen wir aus Privatmitteilungen und der Ztschr. Elektrochem.[5]), daß auch W. Reinders und A. Klinkenberg von ganz demselben Gesichtspunkt aus den Strontiumprozeß untersuchten. Einige Herren haben uns um Zusendung eines Sonderabdruckes unserer Arbeiten gebeten, aber leider war unser Original in japanisch geschrieben. Deshalb entschlossen wir uns, die schon auf japanisch veröffentlichten drei Arbeiten hier nochmals in deutsch zusammen mitzuteilen.

1. Das ternäre System Bariumoxyd-Saccharose-Wasser.

Die Gleichgewichte dieses Systems sind noch nie untersucht worden, nur hatten Pellet und Ismalum[6]) die Löslichkeit von Bariumoxyd in Saccharoselösung bei 24° C bestimmt, aber ihre Resultate zeigen nicht die wirkliche Löslichkeit.

Arbeitsweise.

Saccharose wurde folgendermaßen gereinigt: eine gesättigte Lösung gepulverten Kandiszuckers wurde filtriert und aus dieser Lösung mit 98%igem Äthylalkohol gefällte Saccharose mit Alkohol gewaschen. Dieselbe Reinigung wurde dann nochmals wiederholt. Der Gehalt des Invertzuckers in gereinigter Saccharose wurde mit Ostscher Lösung nach P. Beyersdorferscher Methode[1]) als 0,02% gefunden; also betrug die Reinheit der gereinigten Saccharose 99,98%. Das von Kahlbaum bezogene Bariumoxyd „zur Analyse" wurde durch Umkristallisieren ohne Berührung mit Kohlendioxyd gereinigt. Das Wasser zur Löslichkeitsbestimmung wurde nach gewöhnlicher Methode von Kohlendioxyd befreit.

Zur Löslichkeitsbestimmung ließen wir geschlossene Ehrenmeyerkolben aus hartem Glas, die Saccharose, Bariumoxyd und Wasser in verschiedenem Verhältnis enthielten, im Thermostat mit einer Temperaturverschiebung von ± 0,05° C rotieren. Bis das Gleichgewicht erreicht war, vergingen bei 25° C und 45° C 2 bis 4 Tage und bei 75° C 8 bis 12 Stunden. Bei höherer Temperatur als 75° C zersetzte sich die Saccharose teilweise, bevor sie ihr Gleichgewicht erreichte, weshalb wir Untersuchungen bei höherer Temperatur als 75° C aufgaben. Zur Probeentnahme der gesättigten Lösung wurde sie mit einem Filtrierrohr aus Filtrierpapier umhüllt, das auf dieselbe Temperatur der Lösung vorgewärmt war, mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe filtriert und gewogen. Von den zwei Proben wurde die eine zur Bariumbestimmung gebraucht und die andere nach Neutralisation mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gemäß der Soxhletschen Methode[2]) invertiert, durch Natriumsulfatlösung das Barium als Bariumsulfat entfernt, dann quantitativ in einem Meßkolben gespült und mit Wasser bis zum bestimmten Volut men aufgefüllt. Der Bodenkörper wurde zwischen Filtrierpapier, das auf dieselbe Temperatur vorgewärmt war, gepreßt, ein bestimmtes Gewichdavon in Wasser gelöst und nach der Neutralisation mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zum bestimmten Volumen aufgefüllt. Ein bestimmtes Volumen davon wurde zur Saccharosebestimmung in ganz derselben Weise wie bei der gesättigten Lösung invertiert und nach der Entfernung des

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **28**, 272 (1925).
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **30**, 435 (1927).
[3]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 91 (1928).
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **31**, 1253 (1928).
[5]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 406 (1928).
[6]) Journ. Fabricants Sucre **18**, 2; Lippmann, Chem. d. Zuckerarten, Bd. 2, 1146.

[1]) Ztschr. Ver. Zuckerind. 69, 403 (1919).
[2]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 333.

Digitized by Google

Bariums bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Der Rest der Lösung wurde zur Bariumbestimmung gebraucht.

Da die optische Bestimmung der Saccharose bei Bariumsalz kein zuverlässiges Resultat gab, wandten wir die folgende chemische Methode an: ein bestimmtes Volumen der Invertzuckerlösung, die in der Weise, wie oben beschrieben, vorbereitet, wurde nach der Vorschrift von F. A. Quinsumbing und A. W. Thomas[1]), da ihre Methode sehr befriedigende Resultate gab, mit Fehlingscher Lösung zur Reaktion gebracht. Als Gleichung zwischen Saccharose y (mg in 50 cm³ Lösung) und das durch daraus invertierten Invertzucker reduzierte

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1503 (1921).

Tabelle 1.
Das Gleichgewicht bei 25° C.

Nr.	Zusammensetzung der gesättigten Lösung %			Zusammensetzung des Bodenkörpers %			Bodenkörper	Bemerkung
	BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O		
1	3,99	—	96,01	—	—	—	$BaO \cdot 9\,H_2O$	A
2	5,52	3,70	90,78	—	—	—	„	
3	6,33	5,47	88,20	—	—	—	„	übergesättigt
4	8,12	9,58	82,30	—	—	—	„	
5	11,11	16,68	72,21	—	—	—	„	
6	12,55	20,09	67,36	—	—	—	„	
7	3,99	0,16	95,85	—	—	—	$BaO \cdot 9\,H_2O$	B
8	4,01	0,16	95,83	—	—	—	$+ C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	B
9	0,95	0,71	98,34	18,58	40,01	41,41	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	
10	0,70	1,40	97,90	18,54	40,88	40,58	„	
11	0,66	1,88	97,46	—	—	—	„	
12	0,74	9,95	89,31	—	—	—	„	
13	0,86	12,61	86,53	—	—	—	„	
14	0,93	17,26	81,81	17,14	46,17	36,69	„	
15	1,04	21,93	77,03	—	—	—	„	
16	1,22	27,61	71,17	18,44	52,06	29,50	„	
17	1,29	31,44	67,27	20,89	56,99	22,12	„	
18	1,52	39,68	58,80	—	—	—	„	
19	1,83	45,58	52,59	20,34	62,19	17,47	„	
20	1,75	50,01	48,24	—	—	—	„	
21	1,75	61,76	36,49	19,17	65,69	15,14	„	
22	1,50	67,86	30,64	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	D
23	1,46	66,96	31,58	—	—	—	$+ C_{12}H_{22}O_{11}$	D
24	0,33	68,23	31,44	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11}$	
25	—	67,32	32,68	—	—	—	„	E

Tabelle 2.
Das Gleichgewicht bei 45° C.

Nr.	Zusammensetzung der gesättigten Lösung %			Zusammensetzung des Bodenkörpers %			Bodenkörper	Bemerkung
	BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O		
1	8,67	—	91,33	—	—	—	$BaO \cdot 9\,H_2O$	A
2	8,99	0,13	90,88	39,42	13,19	47,39	$BaO \cdot 9\,H_2O$ + $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	B
3	7,32	0,14	92,54	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	
4	3,60	0,18	96,22	17,91	34,18	47,91	„	
5	3,20	0,19	66,61	—	—	—	„	
6	1,54	0,31	98,15	20,68	44,78	34,54	„	
7	1,32	0,39	98,29	—	—	—	„	
8	0,64	1,76	97,60	16,63	36,93	46,44	„	
9	0,61	5,13	94,26	—	—	—	„	
10	0,66	7,83	91,51	19,15	45,08	35,77	„	
11	0,72	12,25	87,03	—	—	—	„	
12	0,74	13,44	85,82	18,28	46,16	35,56	„	
13	0,85	20,22	78,93	—	—	—	„	
14	0,88	22,22	76,90	—	—	—	„	
15	0,91	27,22	71,87	20,04	54,39	25,57	„	
16	0,99	31,76	67,25	—	—	—	„	
17	1,11	41,12	57,77	—	—	—	„	
18	1,09	46,35	52,56	20,23	61,05	18,72	„	
19	1,10	51,29	47,61	20,67	62,89	16,44	„	
20	1,12	51,50	47,38	—	—	—	„	
21	1,08	63,56	35,36	—	—	—	„	
22	1,25	72,52	26,23	0,26	90,99	8,75	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ + $C_{12}H_{22}O_{11}$	D
23	—	71,05	28,95	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11}$	E

Digitized by Google

Tabelle 3.
Das Gleichgewicht bei 75° C.

Nr.	Zusammensetzung der gesättigten Lösung % BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	Zusammensetzung des Bodenkörpers % BaO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	Bodenkörper	Bemerkung
1	34,00	—	66,00	—	—	—	$BaO \cdot 9\,H_2O$	A
2	34,82	0,67	64,51	43,16	5,72	51,12	$BaO \cdot 9\,H_2O$ + $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,BaO$	B
3	33,34	0,83	65,83	42,06	15,06	42,88	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,BaO$	
4	32,24	0,73	67,03	—	—	—	"	
5	29,62	0,67	69,71	39,02	14,24	46,74	"	
6	28,79	0,78	70,43	38,90	15,35	45,75	"	
7	27,82	0,67	71,51	38,78	16,06	45,16	"	
8	26,76	0,48	72,76	37,96	16,20	45,84	"	
9	25,08	0,99	73,93	29,03	8,80	62,17	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,BaO$ + $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	C
10	25,09	1,00	73,91	26,62	9,82	63,56	"	C
11	24,81	1,09	74,10	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$	
12	23,92	0,97	75,11	—	—	—	"	
13	23,07	0,79	76,14	24,34	9,39	66,27	"	
14	20,79	0,68	78,53	27,05	32,81	40,14	"	
15	19,11	0,40	80,49	26,65	39,93	33,42	"	
16	9,36	0,15	90,49	23,22	41,49	35,29	"	
17	3,62	0,17	96,21	—	—	—	"	
18	0,70	1,59	97,71	—	—	—	"	
19	0,61	2,27	97,12	20,07	43,65	36,28	"	
20	0,58	7,08	92,34	19,53	44,35	36,12	"	
21	0,68	12,69	86,63	20,11	46,89	33,00	"	
22	0,66	19,05	80,29	—	—	—	"	
23	0,72	25,12	74,16	—	—	—	"	
24	0,72	27,27	72,01	—	—	—	"	
25	0,72	34,11	65,17	—	—	—	"	
26	0,89	41,13	57,98	19,93	58,78	21,29	"	
27	1,03	51,95	47,02	—	—	—	"	
28	0,78	58,90	40,32	20,63	65,87	13,50	"	
29	0,73	62,94	36,33	20,02	67,37	12,61	"	
30	0,56	72,31	27,13	—	—	—	"	
31	0,48	79,06	20,46	2,16	85,06	12,78	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ + $C_{12}H_{22}O_{11}$	D
32	0,46	79,81	19,73	3,23	78,88	17,89	"	D
33	—	78,58	21,42	—	—	—	$C_{12}H_{22}O_{11}$	E

Kupfer x (mg) brauchten wir, nach wiederholter Prüfung, folgende Formel:

$$y = 0{,}476\,x + 0{,}0001423\,x^2.$$

Das Bariumoxyd in den Lösungen bestimmten wir nach allgemeiner Methode als Bariumsulfat.

Ergebnisse.

Tabellen 1, 2 und 3 zeigen die prozentigen Zusammensetzungen der gesättigten Lösung und des gleichzeitig im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpers, dem etwas Mutterlauge anhaftet, die Fig. 1, 2 und 3 sind die nach F. A. H. Schreinemaker konstituierten Figuren.

Wie die Figuren bei 25° C zeigen, ist die Übersättigung des Bariumhydroxyds in Zuckerlösung sehr stark. Aber an dem Punkt, wo der Gehalt an Saccharose etwa 25% erreichte, brach plötzlich Übersättigung des Bariumhydroxyds, und Monobariumsaccharat schlug sich in großen Mengen nieder.

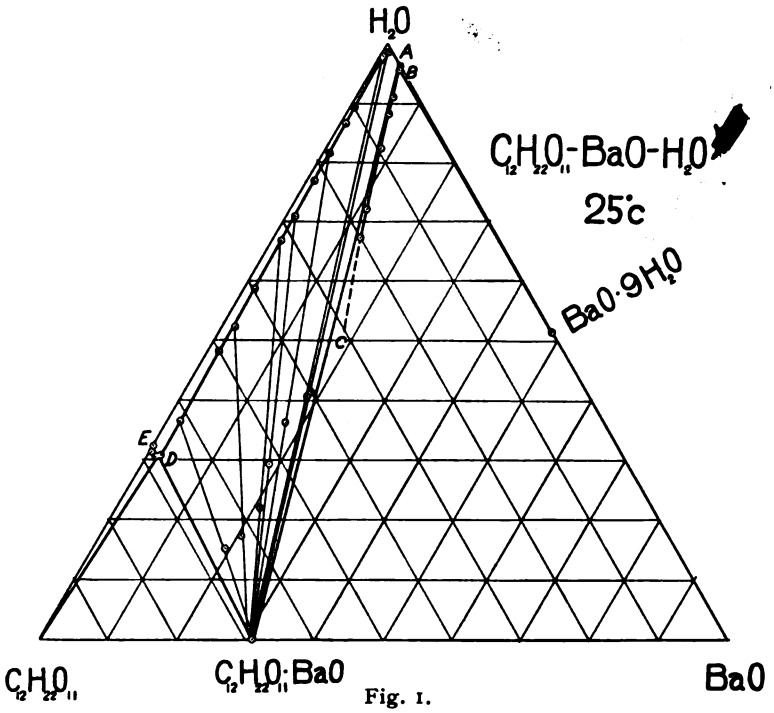


Fig. 1.

Digitized by Google

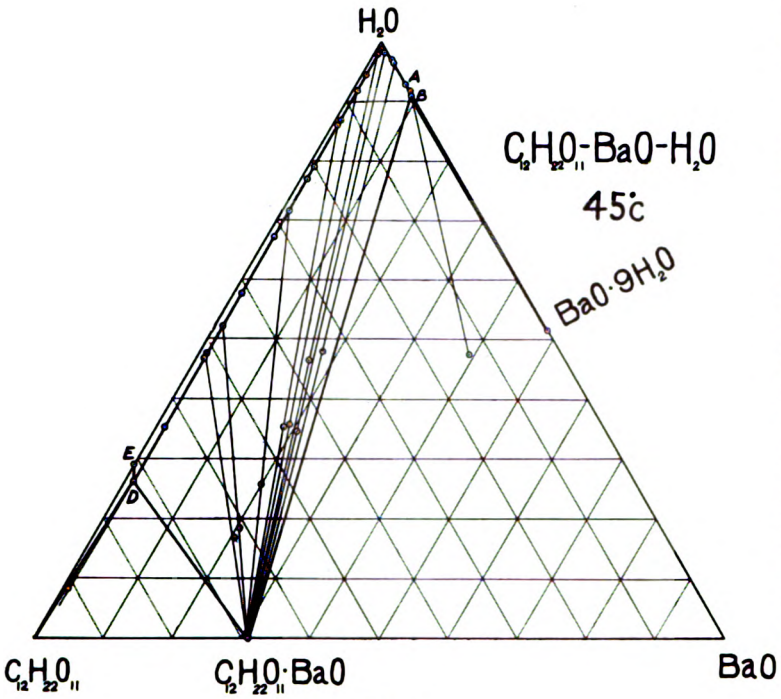


Fig. 2.

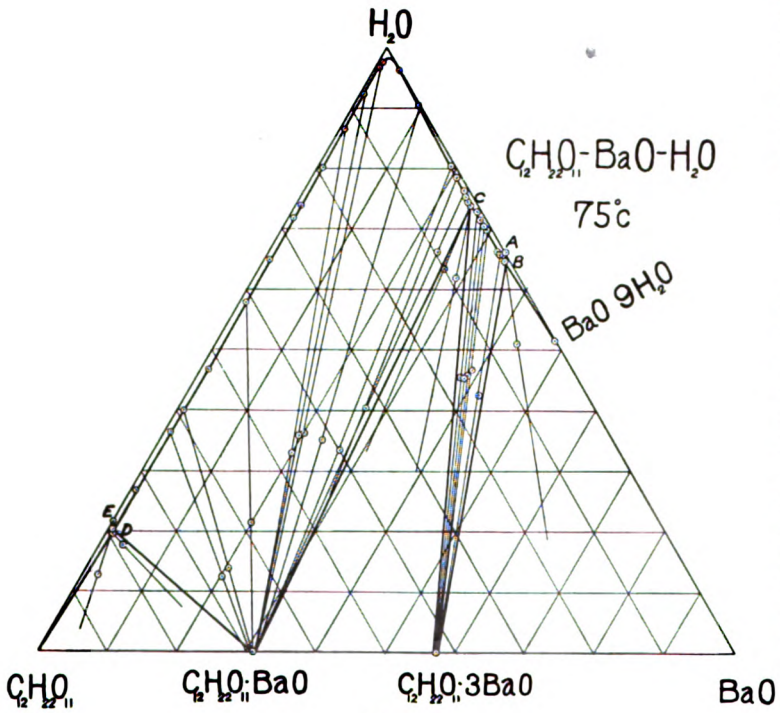


Fig. 3.

Also verhinderten wir danach die Entstehung der Übersättigung durch vorherigen Zusatz von Saccharat. Die Löslichkeitslinie des Bariumoxyd in Saccharoselösung bei 24° C, die von Pellet und Ismalum[1]) bestimmt wurde, sieht der unseren bei 25° C sehr ähnlich. Daher zeigt ihre Bestimmung nicht die wirkliche, sondern die übersättigte Löslichkeit.

Diese Figuren zeigen auch, daß zwischen 25° C bis 75° C von den drei in der Literatur vorkommenden Bariumsaccharaten nur das Monosaccharat mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$ existiert, aber solche Verbindungen wie $2(C_{12}H_{22}O_{11})\cdot BaO$ nach Brendeke[1]) und $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2BaO$ nach Soubeyran[2]) nicht. Dagegen fanden wir zum erstenmal eine neue Verbindung Tribariumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3BaO$ bei 75° C.

Die Löslichkeitslinien zeigen auch, daß die Löslichkeit des Monobariumsaccharats in Zucker-, besonders in Bariumoxydlösung sehr klein ist und daß sich auch die Löslichkeit in solchen Lösungen mit der Temperaturerhöhung vermindert. Die Löslichkeit des Tribariumsaccharats in Barytwasser ist auch sehr klein.

Diese Ergebnisse und die Reaktionsgeschwindigkeit lehren uns, daß, im Falle der Bariumprozeß in der Praxis ausgeführt wird, bei möglichst hoher Temperatur mit etwas größeren Mengen Bariumoxyds, als zur Bildung des Monosaccharats mit Saccharose in Melasse notwendig ist, gearbeitet werden muß.

2. Das ternäre System Strontiumoxyd-Saccharose-Wasser.

Über das Gleichgewicht dieses Systems war, mit Ausnahme der Mitteilung von Grube und seinem Mitarbeiter[3]) die zu gleicher Zeit wie wir arbeiteten, bis jetzt nichts in der Literatur zu finden. Die Löslichkeit des Monostrontiumsaccharats in Wasser, die von Scheibler[4]) ausgeführt war, scheint nach den Eigenschaften dieser Substanz zweifelhaft, und die Löslichkeitsbestimmung des Strontiumsoxyds in Saccharoselösung von Sidersky[5]) ist unzureichend, um das Gleichgewicht dieses Systems zu erkennen.

Arbeitsweise.

Saccharose, Strontiumoxyd und Wasser wurden in ganz derselben Weise

[1]) l. c.

[1]) Archiv der Pharmacie, **2**, 29, 73.
[2]) Compt.-Rend. **14**, 648.
[3]) l. c.
[4]) Neue Ztschr. Rübenzuckerind. **10**, 229; Lippmann, Chem. Zuckerarten, **2**, 1328.
[5]) Lippmann, Chem. Zuckerarten, **2**, 1145; Bull. Assoc. Chim. Sucre Dist., **39**, 167 (1921).

Digitized by Google

wie beim Bariumsystem gereinigt. Die Löslichkeit wurde in Reagenzgläsern, ungefähr 5 cm im Durchmesser und 25 cm lang, mit gasdichter Rührvorrichtung im Thermostat bei 75° C ±0,05° C bestimmt. Die Mengen von Saccharose, Wasser und Strontiumhydroxyd für jeden Versuch wurden aus der Vorprüfung eines Studenten berechnet, um etwa 100 g Lösung und 5 bis 10 g Bodenkörper zu bekommen. Dieses System neigt zu außerordentlich starker Übersättigungserscheinung, deshalb vermieden wir diese Schwierigkeit auf folgende Weise: wir erhitzten es einerseits von niedriger Temperatur bis zu 75° C und ließen anderseits die einmal bei 100° C etwa 30 Min. lang erhitzte Lösung auf 75° C abkühlen und setzten außerdem auch mehrmals die verschiedenen, zu diesem Gleichgewicht gehörenden Festkörper zu. Bis zur Sättigung bedurfte es 24 bis 48 Stunden. Die Eigenschaften des Bodenkörpers dieses Systems waren sehr verschieden von denen beim Bariumsystem, und die Filtration war sehr schwer, aber mit Hilfe des Schottschen Glasfilters, der mit Filtrierpapier und Leinwand umwickelt war, gewannen wir schließlich eine klare Lösung. Die Probeentnahme des Bodenkörpers wurde in ganz derselben Weise wie beim Bariumsystem ausgeführt. Der Gehalt der Lösung oder des Bodenkörpers an Strontiumoxyd wurde mit 0,1—N Chlorwasserstoffsäure und Methylorange als Indikator titriert. Der Zuckergehalt wurde, um genaue Ergebnisse zu bekommen, aus der Invertzuckerlösung, die nach Entfernung des Strontiums aus dieser titrierten Lösung mittels Natriumcarbonatlösung als Strontiumcarbonat, wie beim Bariumsystem vorbereitet war, nach der Methode von Quisumbing und seinem Mitarbeiter analysiert. Wir erneuerten die Gleichung zwischen Saccharose und Kupfer wie folgt:

$$y = 0{,}47924\,x + 0{,}000131118\,x^2.$$

Tabelle 4.

Das Gleichgewicht des Strontiumsystems bei 75° C.

Nr.	Zusammensetzung der gesättigten Lösung %			Zusammensetzung des Bodenkörpers %			Bodenkörper	Bemerkung
	SrO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	SrO	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O		
1	5,78	—	94,22	—	—	—	$SrO \cdot 9\,H_2O$	U, S. A
2	5,99	0,20	93,81	13,02	6,48	80,50	$SrO \cdot 9\,H_2O$ + $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$	U, S. B
3	5,09	0,14	94,77	8,24	5,30	86,46	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$	U.
4	4,16	0,13	95,71	—	—	—	"	S.
5	2,27	0,55	97,18	5,17	5,06	89,77	"	U.
6	1,68	1,98	96,34	5,20	7,30	87,50	"	U.
7	1,63	3,74	94,63	7,38	12,27	80,35	"	S.
8	1,64	5,45	92,91	4,85	10,52	84,63	"	U, Xm.
9	1,88	7,72	90,49	4,53	11,52	84,04	"	U.
10	2,38	14,92	82,70	—	—	—	"	U.
11	2,77	18,62	78,61	5,62	21,83	72,55	"	U.
12	3,25	23,65	73,10	7,41	27,96	64,63	"	S.
13	3,18	26,90	69,92	—	—	—	"	S, Z.
14	3,63	29,98	66,29	6,92	33,32	59,76	"	U, Xm.
15	4,25	33,35	62,40	—	—	—	"	S.
16	4,62	38,84	56,54	7,04	40,45	52,51	"	S, Z.
17	5,51	45,32	49,17	8,54	46,85	44,61	"	S.
18	5,60	46,80	47,60	8,56	47,99	43,45	"	S.
19	4,15	31,31	64,54	10,94	43,63	45,42	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$ + $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$	U, Xd, Xm.
20	3,92	31,78	64,30	9,07	41,51	49,42	"	U, Xm.
21	3,92	32,38	63,70	11,50	42,85	45,65	"	S, Xd, Xm. C
22	4,20	32,75	63,05	8,33	38,30	53,37	"	U, Xd, Xm. C
23	3,76	33,69	62,55	7,80	37,32	54,88	"	U, Xm.
24	3,68	32,22	64,10	20,53	69,08	10,39	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$	S, Xd, Xm.
25	4,22	37,30	58,48	20,30	69,25	10,45	"	S, Xd, Xm.
26	4,17	40,02	55,81	—	—	—	"	S, Xd, Z.
27	3,64	43,75	52,61	—	—	—	"	Z.
28	3,95	44,56	51,49	19,20	70,07	10,73	"	
29	3,76	45,65	50,59	—	—	—	"	Z.
30	3,58	49,40	47,02	10,35	58,68	30,97	"	S, Z.
31	3,41	53,69	42,90	—	—	—	"	S, Z.
32	3,26	59,79	36,95	—	—	—	"	S.
33	3,14	63,81	33,05	17,83	73,65	8,52	"	S, Z.
34	2,94	65,43	31,63	—	—	—	"	S.
35	2,50	72,64	24,86	16,40	75,55	8,05	"	U, Xd.
36	2,33	75,50	22,17	11,02	76,07	12,91	"	S, Z.
37	2,29	77,95	19,76	—	—	—	"	Z.
38	2,26	78,63	19,11	3,56	82,63	13,81	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ + $C_{12}H_{22}O_{11}$	S. D
39	1,06	79,25	19,69	0,43	93,66	5,91	$C_{12}H_{22}O_{11}$	S.
40	—	78,58	21,42	—	—	—	"	U. E

Digitized by Google

Ergebnisse.

Die prozentige Zusammensetzung der gesättigten Lösungen und des gleichzeitig im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörpers ist in Tabelle 4 und Fig. 4 wiedergegeben. Hierbei haben die Zeichen folgende Bedeutung: S; von höherer Temperatur auf 75° C abgekühlt: U: von niedriger Temperatur auf 75° C erhitzt, Z: Zusatz von Saccharose, Xm: Zusatz von Monostrontiumsaccharat und Xd: Zusatz von Distrontiumsaccharat.

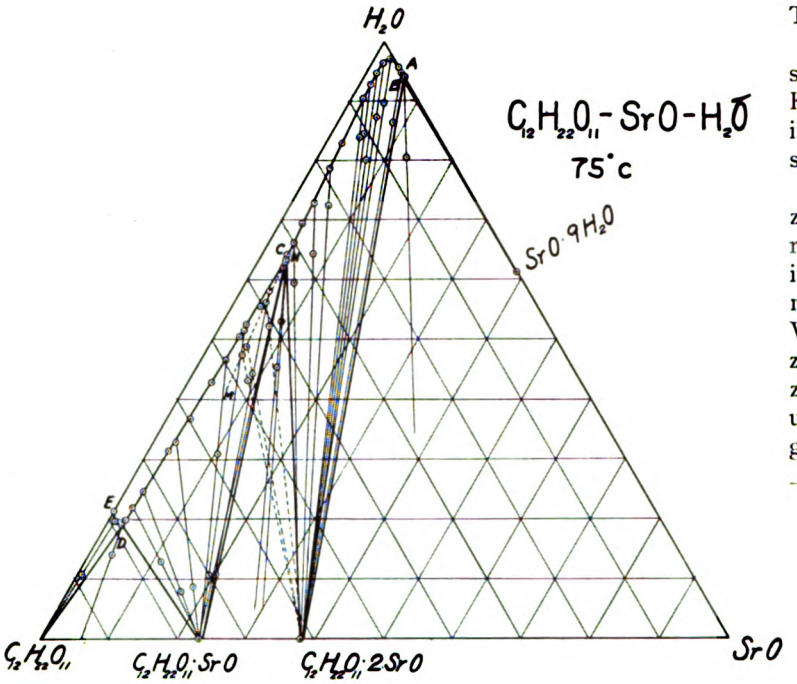


Fig. 4.

Es gab bei dieser Temperatur zwei stabile Saccharoseverbindungen, das Mono- und Di-strontiumsaccharat.

Der invariante Punkt, der gleichzeitig mit Strontiumhydroxyd und Sacchorose gesättigt ist, enthält nur wenig Saccharose. Deshalb muß man, wenn dieser Prozeß in der Praxis ausgeführt wird, natürlich die Linie des Distrontiumsaccharats in der Nähe des Punktes B benutzen.

Die Kurven NC und CM sind die, die je mit Mono- oder Di-strontiumsaccharat übergesättigt sind. Bei den Versuchen, liegend zwischen Nr. 19 bis 23, war der Bodenkörper nicht einzig, sondern wurde es mit Hilfe eines Mikroskops bemerkt, daß er aus der Mischung des Mono- und Di-strontiumsaccharats bestand. Vielleicht finden diese Erscheinungen aus der langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen diesen zwei Saccharaten statt. Wir sehen die Versuche Nr. 21 und 22, die dem Kreuzpunkt der Kurve BM und DN nahe liegen, als den gleichzeitig mit Mono- und Di-strontiumsaccharat gesättigten invarianten Punkt an.

Beim Vergleich dieses Gleichgewichts mit dem von Grube[1]) und seinem Mitarbeiter bei 75° C (Fig. 5) finden wir bedeutende Unterschiede in der Lage der invarianten Punkte und in der Zahl des stabilen Saccharats bei dieser Temperatur. Nach Grube und seinem Mitarbeiter existiert Disaccharat nur bei höherer Temperatur als 96° C, aber bei unserer Untersuchung schon bei 75° C, und ihr Existenzgebiet ist ziemlich weit. Aus den verschiedenen Anstrengungen, die Entstehung metastabiler Verbindungen zu verhindern, ist es klar, daß diese Verbindung bei dieser Temperatur stabil ist.

Nach der Mitteilung unseres Manuskripts veröffentlichten Reinders und Klinkenberg[2]) eine Voraussage, die im Widerstreit zur Grubeschen Arbeit steht. Wir stimmen ihrer Ansicht zu.

Schließlich wird das Gleichgewicht zwischen Saccharose, Wasser und Bariumoxyd oder Strontiumoxyd, wie z. B. in der Praxis durch verschiedene Beimischungen, mehr oder weniger große Verschiebungen erleiden, und der Entzuckerungsgrad steht auch in Beziehung zu dem Verdünnungsgrad der Melasse und Reaktionsdauer, aber diese Ergebnisse lehren uns, daß fast die

[1]) l. c.
[2]) l. c.

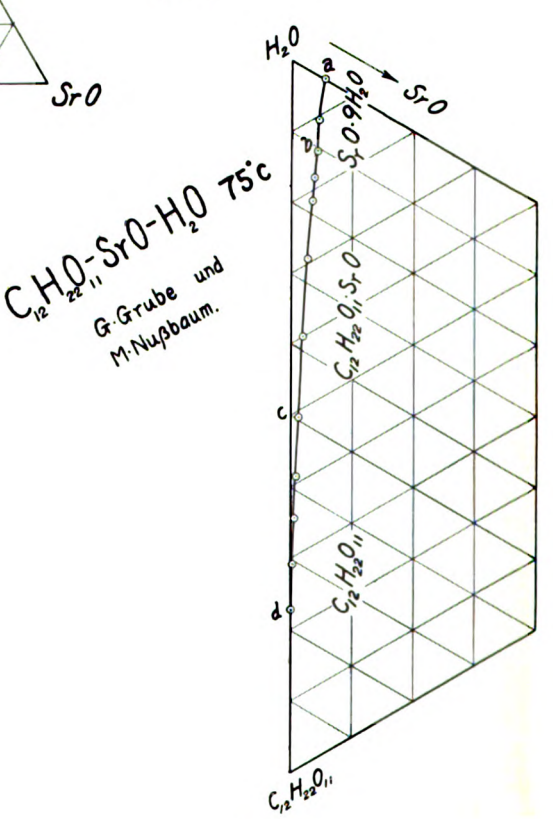


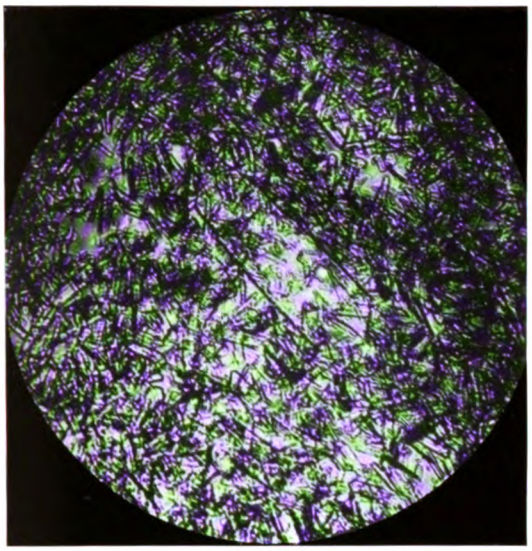
Fig. 5.

Digitized by Google

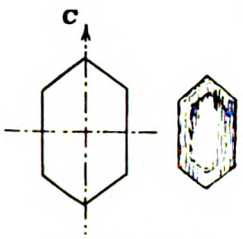
ganze Saccharose in Melasse als Saccharat niedergeschlagen wird.

3. Kristallographische Eigenschaften des Barium- und Strontiumsaccharats.

Monobariumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$ (Fig. 6 und 7). Das Kristallwachstum ist nicht genügend



$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$ × 223.
Fig. 6.

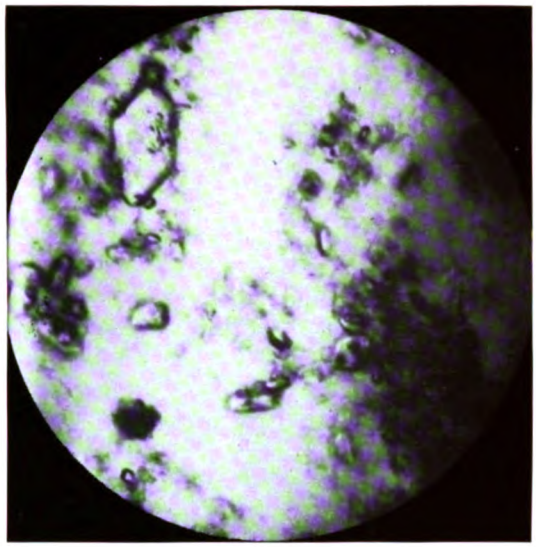


$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$.
Fig. 7.

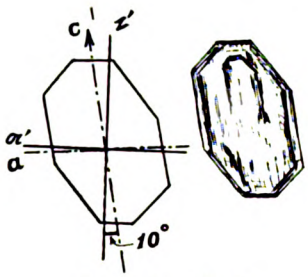
und die Zahl der idiomorphischen Kristalle nicht sehr groß. Letztere sind bipyramidal und zeigen manchmal eine Art Zonarestruktur. Zwischen gekreuztem Nicol zeigt er gerade Auslöschung. Zwar ist das sehr unbedeutend, aber er zeigt doch ein zweiachsiges Interferenzbild. Aus diesen Eigenschaften vermuten wir, daß er zum rhombischen System gehört. Der Brechungsexponent ist fast gleich wie oder niedriger als der des Immersionsöls (1,559). Die Doppelbrechung ist auch schwach.

Tribariumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3BaO$ (Fig. 8 und 9).

Das Kristallwachstum ist meistens gut und die Zahl der vollständigen Kristalle auch groß. Die Kristallformen sind prismatisch oder flach, aber die Beziehungen der kristallographischen Oberfläche sind ganz gleich. Der Kristall zeigt quere Auslöschung, und der Auslöschungswinkel zur c-Achse ist durchschnittlich ungefähr 10°. Das Interferenzbild ist zweiachsig, aber ungenügend, um die kristallographischen Zeichen zu bestimmen. Er gehört zum monoklinen Kristallsystem, und die beiden Pinakoide, rechts und links, scheinen sehr



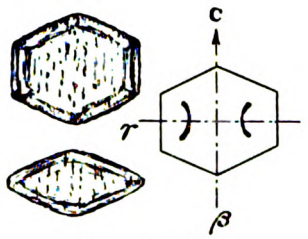
$C_{11}H_{22}O_{11}\cdot 3\,BaO$. × 403
Fig. 8.



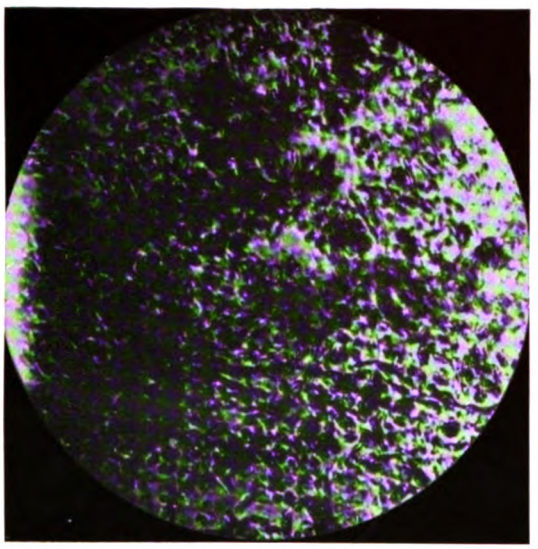
$G_{11}H_{22}O_{11}\cdot 3\,BaO$.
Fig. 9.

$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot SrO$. × 144
Fig. 10.

Digitized by Google



$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$.
Fig. 11.



$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,SrO$. × 376
Fig. 12.

entwickelt zu sein. Brechungsexponent und Doppelbrechung sind höher und stärker als die des Monobariumsaccharats.

Monostrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ (Fig. 10 und 11.)

Seine Bildungsgeswindigkeit ist sehr langsam, aber die Kristallformen sind sehr groß, und das Filtrieren bei Probeentnahme ist sehr leicht. Der kristallographische Habitus ist kurzprismatisch, und der, dessen Doma sich gegen seine Prismenfläche entwickelt hat, ähnelt dem Rhombus. Das Kristallwachstum ist sehr vollständig, und im allgemeinen liegen die Einschlüsse nebeneinander, parallel zum Prisma. Selbst in dem, dessen Kristallwachstum unvollständig ist, ist die Aufstellung dieser Einschlüsse sehr gut. Er zeigt gerade Auslöschung und ist optisch zweiachsig und negativ. Er kristallisiert im rhombischen Kristallsystem, und die sechsseitige Form, die man unter dem Mikroskop sieht, ist vielleicht die (010) Fläche, und die Lage der Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Vertikalachse.

Distrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ (Fig. 12.).

Die Bildungsgeschwindigkeit ist sehr groß, aber die Kristalle sind sehr klein, und das Filtrieren bei Probeentnahme ist sehr schwer. Der Kristall ist nadelförmig, zeigt gerade Auslöschung, und seine Verlängerung ist positiv.

Wir fühlen uns verpflichtet, Herrn Dr. Yoshiki für seine freundlichen Bemühungen um die kristallographischen Untersuchungen des Saccharats unsern besten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 25. Februar 1929.)

DIE ZERSETZUNG DES WASSERS DURCH FERROHYDROXYD UND DIE ENTSTEHUNG DES WASSERSTOFFS IN DEN KALISALZBERGWERKEN.

Von *Hugo Ditz*.

Die von G. Schikorr in dieser Zeitschrift kürzlich[1]) veröffentlichten Arbeiten „Über das System Eisen-Wasser“ und „Über die Reaktionen zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser“ haben ergeben, daß die bei Einwirkung von Wasser und Eisenoxyden auf Eisenspäne bei Zimmertemperatur eintretende Wasserstoffentwicklung auf Zersetzung des Wassers durch gelöstes Ferrohydroxyd zurückzuführen ist, wobei metallisches Eisen und festes Eisenhydroxyd als Katalysatoren wirken. Im Zusammenhange mit dieser experimentell festgestellten Wasserstoffbildung bei Einwirkung von Ferrohydroxyd auf Wasser dürfte es von Interesse sein, daß die Entstehung von Wasserstoff in den Staßfurter Kalisalzbergwerken schon vor etwa 50 Jahren auf eine im Prinzip ähnliche Reaktion zurückgeführt worden ist.

In den in den Kalisalzbergwerken mitunter in großen Mengen auftretenden brennbaren Gasen, die durch Vermischen mit Luft schlagende Wetter bilden und gelegentlich zu gefährlichen Explosionen Anlaß gegeben haben, wurden von E. Precht[1]) bis 93% Wasserstoff gefunden. Der sehr geringe Gehalt an organischen Substanzen im Carnallit machte es unwahrscheinlich, daß der Wasserstoff durch deren Zersetzung entstanden ist. Precht hat nun die Bildung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken auf die vormalige Existenz von Eisenchlorür zurückgeführt, dessen Zersetzung unter dem Einfluß von Wasser gemäß der Gleichung:

$$6\,FeCl_2 + 3H_2O = 4\,FeCl_3 + Fe_2O_3 + 3\,H_2$$

vor sich gehen soll.

Die vormalige Existenz von Ferrochlorid wurde zunächst in der Weise zu beweisen gesucht, daß in den Abraumsalzen nur im Carnallit (als Eisenoxyd), nicht aber im Kieserit-Steinsalz Eisen vorkommt, so daß man annehmen müsse, daß das Eisen in einer Verbindung mit dem Kalium vor-

[1]) G. Schikorr, Diese Ztschr. **35**, 62 und 65 (1929).

[1]) H. Precht, Ber. **12**, 557 (1879).

Digitized by Google

handen gewesen sei. Als einzige, im Carnallit bildungsfähige Verbindung wurde das Salz $2KCl \cdot FeCl_2 \cdot 2H_2O$ angesehen. Es wurde darauf hingewiesen, daß in sehr beständigen Mineralien $FeCl_3$ sich noch vorfindet, wie z. B. im Salzton bei Douglashall, worin Einlagerungen eines grobkörnigen, durch Eisenchlorür hellgrün gefärbten Steinsalzes angetroffen wurden, das an der Luft bald mit einer braunen Rinde bedeckt wird durch Übergang des $FeCl_2$ in $FeCl_3$ und $Fe(OH)_3$. Auch die hellgrüne Farbe der Boracitkrystalle wurde auf $FeCl_2$ zurückgeführt.

In einer zweiten Abhandlung konnte Precht[1]) mitteilen, daß die früher aufgestellte Hypothese über die Bildung des Wasserstoffs größere Wahrscheinlichkeit dadurch gewonnen hat, daß einerseits das Eisenchlorür-Chlorkalium im Salzlager nachgewiesen, andererseits eine Aufklärung über die weitere Umsetzung des gebildeten $FeCl_3$ gefunden wurde. Das nach Berzelius in monoklinen Kristallen auftretende Salz $2KCl \cdot FeCl_2 \cdot 2H_2O$, das später nach dem ersten Fundort als Douglasit bezeichnet worden ist scheidet sich aus der Lösung beider Chloride ab. Precht konnte es in einem grün gefärbten Steinsalz nachweisen. Bei der Bildung des Salzlagers kristallisiert das Doppelsalz hauptsächlich in Gemeinschaft mit Carnallit aus. Das bei der Oxydation von $FeCl_2$ (durch Einwirkung von Wasser bei Luftabschluß) entstehende $FeCl_3$ ist nur noch in Spuren im Tachhydrit (neben $FeCl_2$) aufzufinden. Der größte Teil hat sich mit Magnesiumhydroxyd, über dessen häufiges Vorkommen im Salzlager nähere Angaben gemacht werden, in Eisenoxyd und Magnesiumchlorid umgesetzt. Precht gab schließlich eine Berechnung an, welche Mengen von Wasserstoff gemäß dem Gehalt an Eisenoxyd (von 0.048%) bei der Bildung aus $FeCl_2$ durch Wasserzersetzung nach der angegebenen Gleichung pro Quadratmeter der Oberfläche des Salzlagers entstanden sein könnten.

Eine experimentelle Überprüfung dieser Hypothese für die Bildung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken, also die Untersuchung der Reaktion zwischen Douglasit oder $FeCl_2$ und Wasser, ist damals von Precht nicht durchgeführt worden und auch später sind diesbezügliche Untersuchungen meines Wissens nicht bekannt geworden[1]). In der erstzitierten Abhandlung von Schikorr (S. 64) wird auf unveröffentlichte Versuche von R. Goldberg[2]) hingewiesen, wonach Ferrohydroxyd aus Wasser bei 200° im Autoklaven Wasserstoff freimacht, indem es selbst zu Fe_3O_4 oxydiert wird[3]). Anschließend daran gibt Schikorr verschiedene Beobachtungen an, die es wahrscheinlich machen, daß Ferrohydroxyd unter Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird, was schließlich in der zweiten Arbeit bestätigt werden konnte.

Naheliegend wäre es nun, von den Versuchsergebnissen Schikorrs ausgehend, die Hypothese von Precht über die Entstehung von Wasserstoff in den Kalisalzbergwerken in der Hinsicht zu überprüfen, ob und unter welchen Bedingungen auch bei der Einwirkung von Ferrochlorid auf Wasser Wasserstoff entsteht, bzw. ob anzunehmen wäre, daß aus $FeCl_2$ zunächst entstehendes Ferrohydroxyd bei Zersetzung durch Wasser (unter den von Precht angenommenen Verhältnissen) für die Entstehung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken in Betracht kommen könnte.

Prag, Deutsche Technische Hochschule im März 1929.

[1]) H. Precht, Ber. **18**, 2326 (1880).

[1]) In dem Handbuch der Kaliindustrie von Dr. Emil Pfeiffer (1887 S. 21) wird die Ansicht von Precht, wonach der Wasserstoff bei der Erstarrung der Mutterlaugensalze durch Zersetzung von vorhandenem Eisenchlorür-Chlorkalium mit Wasser entstanden sei, erwähnt und (S. 24) gesagt, in welcher Weise das $FeCl_2$ und der Douglasit durch Zersetzung von Eisensilikat entstanden sein dürfte.

[2]) R. Goldberg, Dissertation, Dresden 1914.

[3]) Ebenso werden die von W. Traube und W. Lange, Ber. **58**, 2773 (1925) durchgeführten Versuche, wonach Ferrohydroxyd in Gegenwart von etwas feinverteiltem Palladium Wasser beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, erwähnt.

(Eingegangen 27. März 1929.)

ZUR PASSIVITÄTSFRAGE DER METALLE.

Von *I. N. Stranski* und *Z. C. Mutaftschiew.*

Zur Zeit werden die Vorgänge, die allgemein unter dem Namen Passivität einbegriffen sind, vorwiegend als eine Geschwindigkeitsfrage aufgefaßt: es sei denn, daß man die Oberfläche des Metalls mit einer den Durchtritt der Reaktionspartikel erschwerenden Schicht bedeckt annimmt, oder aber, daß man speziell bei den elektrochemischen Vorgängen die Reaktion unmittelbar an den Elektroden oder schon im Elektrolyten selbst, als gehemmt annimmt. Die Theorien, die die Vorgänge der Passivität von diesem Standpunkt aus erklären wollen, stoßen jedoch meistens auf nicht geringe Schwierigkeiten, die den Anlaß geben, den betreffenden Stoffen neue, zum Teil ganz unwahrscheinliche Eigenschaften zuzuschreiben[1]).

[1]) Eine gute Übersicht der umfangreichen Literatur über die Passivitätsvorgänge bis 1925 findet man bei H. Gerding und A. Karsen, Ztschr. Elektrochem. **31**, 135 (1925). Über die dort selbst vertretenen Auffassungen haben wir jedoch Bedenken. Es seien noch folgende Arbeiten erwähnt: W. J. Müller, Ztschr. Elektrochem. **33**, 401 (1927); **34**, 571, 850 (1928); W. J. Müller und K. Konopicky, Ztschr. Elektrochem. **34**, 840 (1928); G. Grube, Ztschr. Elektrochem. **33**, 389 (1927); H. Eggert, Ztschr. Elektrochem. **33**, 94 (1927); B. Strauss

Digitized by Google

Es ist wohl zweifellos, daß die Vorgänge, die beim Kristallwachstum und bei der Kristallauflösung stattfinden, hier von ausschlaggebender Bedeutung sein müssen. Bis jetzt konnten sie selbstverständlich nicht genügend berücksichtigt werden, da sie selbst noch der Aufklärung bedurften.

Vor kurzer Zeit ist nun die Theorie des Kristallwachstums einerseits durch W. Kossel[1]) und andererseits durch den einen von uns[2]) wesentlich gefördert worden. Zur Deutung der Auflösungs- und Wachstumsvorgänge wird von beiden das Ausgehen vom Begriff der Oberflächenenergie, wie es meistens bis dahin geschah, verworfen. An Stelle der Oberflächenenergie werden von ihnen die Elementarvorgänge selbst ins Auge gefaßt. Auf Grund einer derartigen Betrachtung gelangt man etwa beim NaCl-Kristall zu dem Ergebnis, daß hier die Würfelfläche besonders bevorzugt ist. Die Ionen (Molekeln) an den Ecken eines vollständig aufgebauten Würfels sind verhältnismäßig am schwächsten gebunden, stärker diejenigen an den Würfelkanten und am stärksten diejenigen in den Flächenmitten. Die Gleichgewichtskonzentration in der Kristallumgebung erscheint aber auch gegenüber den Ionen der Würfelecken gewissermaßen als übersättigt. Der Abbau würde am wahrscheinlichsten von den Ecken des Würfels aus erfolgen, und wenn das Abbauen genügend langsam geführt wird, so werden vorwiegend die einmal angegriffenen Würfelnetzebenen abgelöst. Umgekehrt verhält es sich beim Aufbau: am leichtesten werden dabei die Ionen an den Würfelecken angelagert, dann an den Kanten und nur sehr schwer über die Flächenmitten selbst[3]).

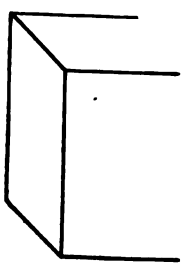


Fig. 1.

Freilich ist der Gitterzusammenhalt bei den Metallkristallen sehr abweichend von dem beim NaCl-Kristall. Es ist wohl gerechtfertigt, wenn man näherungsweise die Metallkristalle eher als aus Bausteinen aufgebaut betrachtet, zwischen denen hauptsächlich Anziehungskräfte wirken, d. h. wir rechnen hier mit dem einfachsten Modell eines homöopolaren Gitters[1]). Betrachten wir auch hier einen Metallwürfel, so werden beim Auflösungsvorgang ebenfalls wie beim NaCl-Würfel am ehesten diejenigen Bausteine abgelöst, die die Ecken einnehmen, bedeutend schwerer die der Kanten und zuletzt die in den Flächenmitten. Umgekehrt wie beim Wachstum des NaCl-Kristalls sollten jedoch dann die Anlagerungen hier stattfinden: am leichtesten über die Flächenmitten und am schwersten über die Ecken.

Unser Gedanke hinsichtlich der Passivitätsvorgänge ist folgender: eine Metalloberfläche, so wie sie etwa durch Abschleifen hergestellt wird, wird sicherlich eine beträchtliche Anzahl von angegriffenen Netzebenen besitzen. Mit dem Ablösen werden jedoch letztere, wenn der Ablösungsvorgang nicht gerade sehr schnell vor sich geht, abnehmen. Dieser Vorgang trägt schon die Merkmale einer Passivierung. Die eigentlichen Passivitätsvorgänge stellen wir uns aber etwas komplizierter vor. Es möge in Fig. 1 ein Metallwürfel abgebildet sein. Wie schon gesagt, muß die Ablösung von den Ecken oder eventuell von den Kanten beginnen. Gerade die erste Abtrennung ist bedeutend schwieriger als die nachfolgenden Abtrennungen während dem Abbau der dadurch angegriffenen Netzebene. Diese erste Abtrennung bedingt hauptsächlich die Auflösungsgeschwindigkeit.

Bis jetzt wurde es als notwendig angesehen, um eine Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit zu begründen, eine ganze Deckungsschicht anzunehmen. Nach obigem sehen wir jedoch, daß dies durchaus nicht notwendig ist. Vielmehr würde es ausreichen, nur an den besonders gefährdeten Stellen eine derartige Stabilisierung durch eine Anlagerung von fremden Molekeln anzunehmen. In Fig. 2 und 3 ist dies rein schematisch für die Ecken und Kanten dargestellt[2]).

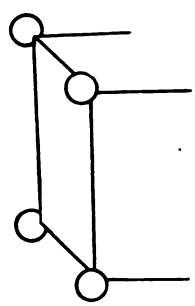


Fig. 2.

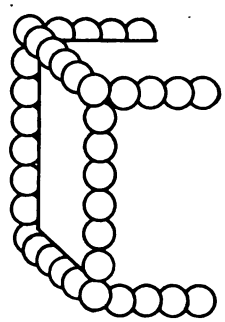


Fig. 3.

und J. Hinnüber, Ztschr. Elektrochem. **34**, 407 (1928); H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Ztschr. physikal. Chem. **128**, 321 (1927); Cohen-Festband 289 (1927); F. Tödt, Ztschr. Elektrochem. **34**, 586, 853 (1928); E. Liebreich und W. Wiederholt, Ztschr. Elektrochem. **34**, 28 (1928); A. M. Hasebrink, Ztschr. Elektrochem. **34**, 819 (1928).

[1]) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1927, 135.

[2]) I. N. Stranski, Jahrb. der Univ. Sofia **24**, Phys.-math. Fak. 2, 297 (1927/28); Ztschr. physikal. Chem. **136**, 259 (1928). Im folgenden werden sich die Zitate nur auf die zweite, deutsche Veröffentlichung beziehen.

[3]) I. N. Stranski, l. c.

[1]) Vgl. hierüber die Abhandlung von W. Kossel in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928, S. 17.

[2]) Es wird also dabei noch die Annahme gemacht, daß die fremden Molekeln sich vorzugsweise an den Ecken oder auch an den Kanten anlagern. Letzteres widerspricht keineswegs den gegenwärtigen Vorstellungen über die besondere Art der Atombindungen im Metallgitter.

Digitized by Google

Von U. R. Ewans[1]) ist die Bezeichnungsweise zweidimensionales Oxyd für die besondere Art von Bindung der Sauerstoffatome (Molekeln) an den Metalloberflächen eingeführt worden. Wir möchten, uns an diese Bezeichnungsweise anlehnend, die erste Art (Fig. 2) als dimensionslose Verbindung und die zweite (Fig. 3) als eindimensionale Verbindung kennzeichnen[2]).

Es ist wohl ohne weiteres ersichtlich, was für Vorzüge der hier vertretene Standpunkt mit sich bringt. Wir möchten hier nur auf die Schwierigkeiten hinweisen, die jede Oxydtheorie der Passivität zu überwinden hat, insbesondere die Unmöglichkeit, das angenommene Oxyd auf optischem Wege festzustellen. Die Annahme von Tammann[3]) hinsichtlich dessen Konstitution, vermeiden auch kaum diese Schwierigkeiten. Bei dem von uns vertretenen Standpunkt fallen dieselben ganz weg.

Ganz ähnlich läßt sich auch die Veredelung, die beispielsweise Fe durch Beimengung von Cr erfährt, verstehen. Wir haben uns dabei vorzustellen, daß der Eisenkristall, an welchen die angreifbarsten Stellen durch Cr ersetzt sind, länger einer Auflösung widerstehen wird. Natürlich kann dabei noch eine Anlagerung von andern Atomen oder Molekeln (O_2) angenommen werden, die die Resistenzfähigkeit der Cr-Atome noch weiter steigern.

Es sei noch eine Bemerkung über solche Fälle hinzugefügt, bei denen ein Oxyd zweifellos als eine Schutzschicht wirkt (etwa bei Al). Wir meinen, daß in diesen Fällen eine ganz bestimmte Koordinierung zwischen Oxydgitter und Metallgitter bestehen muß. Wird das eine von beiden Gittern geändert, so sollte damit eine Störung des Zusammenhaltes zwischen beiden Gittern eintreten. Uns scheint es, daß die bekannte Tatsache, wonach beim Einreiben der Aluminiumoberfläche mit Hg ein typisches Wachstum von Aluminiumoxyd über die eingeriebene Stelle eintritt, auf diese Weise erklärt werden muß; das Quecksilber verändert beim Eindringen in das Aluminiumgitter dessen Abstände.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird auf eine neue Möglichkeit znr Deutung der Passivitätsvorgänge hingewiesen. Auf Grund der neueren theoretischen Ergebnisse über Kristallwachstum und -auflösung muß man schließen, daß zur Verlangsamung der Auflösung eines Kristalls ausreicht, wenn der Austritt von nur wenigen Bausteinen an der Kristalloberfläche im Verhältnis zur Gesamtzahl an derselben erschwert wird (z. B. solche Bausteine, die die Kristallecken und Kanten besetzen).

Sofia, 2. Chemisches Institut (Physikalisch-chemische Abteilung) der Universität. 26. März 1928.

(Eingegangen 4. April 1929.)

[1]) Zitiert nach W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1926, S. 872.

[2]) Die hier durchgeführte Idee ist ganz allgemein schon in der ersten Veröffentlichung von I. N. Stranski, l. c., 275, enthalten. Dort ist eine andere Anwendungsmöglichkeit derselben versucht worden.

[3]) G. Tammann, Ztschr. f. anorgan. allg. Chem. 107, 104, 236 (1919).

ÜBER DIE KONZENTRATIONSVERSCHIEBUNGEN IN VERDÜNNTEN ALKALI- UND ERDALKALIAMALGAMEN BEIM HINDURCHLEITEN DES ELEKTRISCHEN STROMES.

Von *M. Le Blanc* und *R. Jäckh*[1]).

1. Einleitung.

Bisherige Versuche und ihre Erklärung.

Die Konzentrationsverschiebung flüssiger Legierungen durch den elektrischen Strom ist eine Erscheinung, die in allen bis jetzt untersuchten Metallkompositionen aufgetreten ist und die heute in Hinsicht auf den Wanderungssinn der einzelnen Komponenten, also in qualitativer Hinsicht, schon weitgehend untersucht worden ist.

Nur wenige Untersuchungen sind aber über die quantitativen Beziehungen dieser Konzentrationsverschiebungen zu den den Legierungen aufgezwungenen Bedingungen angestellt worden. Dabei Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, war die Aufgabe dieser Arbeit. Um zu übersichtlichen Resultaten zu gelangen, schien es vorteilhaft, Legierungen zu wählen, bei denen die eine Komponente nur in geringer Konzentration gegenüber der anderen vorkommt, also stark verdünnt ist: denn es bestand die Vermutung, daß, da ja solche Zusammensetzungen einfachen osmotischen Gesetzen gehorchen, sich dann, ähnlich wie bei den idealen Gasen und den verdünnten Lösungen, einfache Abhängigkeiten würden finden lassen. Zum Zwecke der leichten Analysierbarkeit und wegen des tiefen Erstarrungspunktes waren verdünnte Alkali- und Erdalkaliamalgame sehr geeignet. Es konnte daher ein enger Anschluß an die Untersuchungen von Le Blanc und Thomsen[1]) stattfinden, die für Na-Amalgam schon angenäherte Proportionalität zwischen Konzentrationsverschiebung und angewandter Stromdichte gefunden hatten. Ferner konnte hierbei noch die von G. N. Lewis gegebene Anregung, das Verhalten von Li-, Ca-, Ba-Amalgam zu untersuchen, Berücksichtigung finden; denn der Wanderungssinn der Komponenten dieser Amalgame war für die Erklärung der eigentlichen Ursache der Konzentrationsverschiebungen von Wichtigkeit.

[1]) Auszug aus der Leipziger Dissertation von Rudolf Jäckh 1929.

[1]) Thomsen, Leipziger Dissertation, 1925.

Digitized by Google

Konzentrationsverschiebungen flüssiger Legierungen durch Gleichstrom wurden zuerst von Gérardin entdeckt, als er bei Na-Amalgam eine Verschiedenheit der beiden Elektrodenstücke in der Heftigkeit der Reaktion mit Wasser beobachtete[1]). Dieses Ergebnis wurde von Obach[2]), der — wahrscheinlich wegen nicht genügender Elektrolysierzeit — keine Konzentrationsverschiebungen fand, angegriffen und geriet daher in Vergessenheit. Die ersten quantitativen Versuche hierüber wurden von Le Blanc und Kinsky[3]) angestellt. Sie ergaben eine deutliche Anreicherung des Natriums an der Anode, doch wurde in Befürchtung des Vorhandenseins von Versuchsfehlern es nicht gewagt, dieses Resultat als sicher zu bezeichnen. Spätere Arbeiten von Le Blanc und Thomsen zeigten eine Stetigkeit in dem Verlauf der Konzentrationen durch den ganzen Stromleiter hindurch und legten bei verdünnten Na-Amalgamen die angenäherte Proportionalität der Konzentrationsverschiebungen zur Stromdichte fest.

Daß die Konzentrationsverschiebungen stromdurchflossener flüssiger Legierungen eine ganz allgemeine Erscheinung sind, ist von Kremann und seinen Mitarbeitern gezeigt worden. Kremann[4]) untersuchte die verschiedensten Metallpaare, soweit dies technisch möglich war, nach dieser Richtung und fand hierbei die bemerkenswerte Tatsache, daß sich in einer Legierung immer dasjenige Metall an der Kathode anreicherte, das die kleinere Ionisierungsspannung (Ablösearbeit des ersten Elektrons) hatte, während das andere zur Anode ging. Er ordnete die untersuchten Metalle in eine Reihe Bi, Sb, Hg, Pb, Sn, Zn, Cd, Cu, Ag, Al, Na, K derart, daß von zwei aus dieser Reihe beliebig herausgegriffenen, miteinander legierten Metallen im flüssigen Zustand stets das rechtsstehende zur Kathode wandert, und fand, daß die so gebildete Reihe mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen symbat ging. Die anfangs genannten Arbeiten von Le Blanc und Mitarbeitern hatten aber bei Na-Amalgam eine Anreicherung des Natriums an der Anode ergeben, so daß hier ein Widerspruch mit dieser Regel und auch mit den experimentellen Befunden Kremanns zu bestehen schien. Die Aufklärung erfolgte dahin, daß Kremann nicht verdünntes, sondern stark konzentriertes Na-Amalgam verwendet hatte. Bei einer Konzentration unterhalb von etwa 30 Atomprozent Natrium kehrt sich der Wanderungssinn um zu einer der obigen Regel entgegengesetzten Richtung[5]).

Das größte Interesse an diesen durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Erscheinungen lag natürlich in dem Auffinden der sie bedingenden Ursachen. Versuche zur theoretischen Erklärung liegen vor von Kremann auf Grund von Vorstellungen Skaupys[1]), der bei den verschiedenen Metallen eine verschieden starke Dissoziation der Atome in positive Ionen und negative Elektronen annahm. Durch diese Dissoziation hätten auch die Ionen Anteil an dem Elektrizitätstransport, und zwar bei einer Legierung die einzelnen Komponenten in verschieden starkem Maße. Dadurch würde im allgemeinen das eine Metall gegenüber dem anderen in der Bewegung bevorzugt werden, und die Folge wäre eine Konzentrationsverschiebung in der Legierung. Die Metalle mit geringer Ionisierungsspannung würden zu größerem Anteil in Ionen, und freie Elektronen dissoziieren als diejenigen mit großer Ionisierungsspannung. Die Ionen der ersteren würden daher in stärkerem Maße nach der Kathode wandern als die der letzteren und dadurch eine Konzentrationsverschiebung in dem Sinne bewirken, wie sie bei den meisten Legierungen zu beobachten wäre.

Diese Erklärung versagte bei den verdünnten Na-Amalgamen. Auch in verdünnten K-Amalgamen wanderte, wie G. N. Lewis, Adams und Lanman[2]) fanden, das Kalium zur Anode. Die Forscher gaben für diese Konzentrationsverschiebungen eine von den Skaupyschen Vorstellungen ganz unabhängige Erklärung, die viel Bestechendes für sich hatte. Sie brachten die beiden Tatsachen, daß einerseits bei K-Amalgam die Überführungszahlen, wie sie noch sagten, mehr als zweimal so groß waren wie bei Na-Amalgam, daß anderseits die Leitfähigkeitsverminderung des Quecksilbers durch Kalium auch das Doppelte der Leitfähigkeitsverminderung durch äquivalente Zusätze von Natrium überstieg, in Zusammenhang und schlossen, daß der mit dem Strom auftretende Materialtransport von der Verschiedenheit des Widerstandes herrührte, den die Quecksilberatome bzw. die Quecksilber-Natrium- oder die Quecksilber-Kalium-Komplexe dem Elektronenstrom entgegensetzten. Diese Komplexe, welcher Zusammensetzung sie auch sein möchten, hätten ein größeres Volumen, einen größeren Widerstand und damit eine größere Reibung durch die Elektronen als die Quecksilberatome, sie bekämen nach dem Prinzip der Aktion und Reaktion deswegen einen stärkeren Bewegungsantrieb in der Richtung der Elektronen und reicherten sich an der Anode an. Lewis und Mitarbeiter folgerten weiter, daß die Amalgame der Metalle, wie Lithium, Kalzium, die die Leitfähigkeit des Quecksilbers erhöhten, bei der Behandlung mit Strom einen entgegengesetzten Wanderungssinn wie Na- und K-Amalgame haben müßten. Sie meinten hierbei natürlich immer nur die verdünnten Amalgame. Über die Resultate der zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche wird noch später[3]) berichtet werden. Die obige Erklärung würde sich

[1]) Comptes rendus **53**, 727 (1861).
[2]) Pogg. Ann. Ergb. **7**, 280 (1876).
[3]) Dissertation Karlsruhe (1908).
[4]) Wien. Monatsh. **45**, 157 (1924) und **47**, 295 (1926).
[5]) Wien. Monatsh. **46**, 515 (1925).

[1]) Verh. d. phys. Ges. **16**, 156 (1914).
[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 1915, S. 2656.
[3]) s. S. 406/407.

Digitized by Google

auch auf alle anderen Legierungen anwenden lassen, denn die oben aufgestellte Reihe der Metalle ist fast die gleiche wie die ihrer atomaren Leitfähigkeiten, so daß hier zumindest ein Parallelismus zwischen elektrischem Materialtransport in flüssigen Leitern und der Leitfähigkeit bestehen würde.

(Die Reihe der atomaren Leitfähigkeiten ist Bi, Sb, Hg, Sn, Zn, Mg, Cd, Al, Na, K, Ag[1]); es ist wohl geeigneter, die atomaren Leitfähigkeiten für diese Betrachtungen in Rechnung zu ziehen als den von Kremann hierzu benutzten Begriff der Leitungskapazitäten, denn erstens sind diese Leitungskapazitäten eher eine Funktion des Atomvolumens als eine solche der Leitfähigkeit, und zweitens lassen die Benedicksschen Vorstellungen[2]), auf die sich Kremann bezieht, einige sehr wichtige Faktoren unberücksichtigt.)

In neuester Zeit sind von Coehn[3]) Versuche über die Konzentrationsverschiebungen des in Palladium gelösten Wasserstoffs bei Anlegung einer elektrischen Spannung angestellt worden. Coehn fand, daß der Wasserstoff sich an der Kathode anreichert, und gab hierfür die mit den Skaupyschen Vorstellungen übereinstimmende Erklärung, daß der Wasserstoff sich zum Teil in freie Elektronen und Protonen spalte und die Protonen wegen ihrer positiven Ladung zur Kathode wanderten. Diese Versuche sind insofern bemerkenswert, als es sich hier um ein System handelt, bei dem nur die eine Komponente beweglich ist.

Nach M. Kröger[4]) ist die Erscheinung der durch den elektrischen Strom verursachten Konzentrationsänderungen nur ein Spezialfall aller Konzentrationsänderungen, die durch einen Energietransport hervorgerufen werden. Es sei prinzipiell gleichgültig, ob der Energietransport in Form des elektrischen Stromes oder eines durch ein Temperaturgefälle hervorgerufenen Wärmestromes oder in irgendeiner anderen Form aufträte. (Beispiele hierfür sind die Konzentrationsverschiebungen in einem Wasserstoff-Kohlensäuresystem, diejenigen in einer wäßrigen Salzlösung, beide erzeugt durch Temperaturgefälle.) — Die Annahme ist auf gaskinetischen Vorstellungen aufgebaut.

II. Eigene Versuche.

a) Analysenmethode.

Die Konzentration der gelösten Metalle im Quecksilber wurde maßanalytisch bestimmt. Um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, wurde mit Wägebüretten gearbeitet. Das Amalgam eines jeweilig zu analysierenden Röhrchenteiles wurde in eine genau abgewogene, überschüssige Menge $^1/_{10}$ n HCl gegossen und darin leicht hin und her bewegt, bis sich das ganze Alkali- oder Erdalkalimetall unter Bildung von Wasserstoff aufgelöst hatte. Quecksilber wird von verdünnter HCl nicht angegriffen. Der Überschuß an HCl wurde — auch bei Li-, Ca-, Ba-Amalgam — mit $^1/_{10}$ n NaOH unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator zurücktitriert. Die Einstellung der Farbe geschah mit einer Vergleichslösung. Diese war ein Gemisch von 8 cm³ $^1/_{1000}$ molarer Kaliumbichromatlösung und 40 cm³ $^1/_{100}$ molarer Kobaltnitratlösung, aufgefüllt mit Wasser auf 100 cm³. Die Dimethylgelblösung wurde durch Auflösen von 0,1 g Dimethylgelb in 1000 cm³ Alkohol hergestellt; von dieser Lösung wurden 0,5 cm³ für jede Analyse verwendet. Die zu titrierende Flüssigkeit wurde in allen Fällen mit Wasser auf etwa 100 cm³ aufgefüllt. Um das Quecksilber zu bestimmen, wurde dann der größte Teil der wäßrigen Flüssigkeit aus dem Gefäß abgegossen, das Quecksilber mehrfach mit dest. Wasser gewaschen, in Wägegläschen gebracht, hierin mit Fließpapier getrocknet, ein Tag im Exsikkator stehen gelassen und als Metall gewogen. Da die für die Analysen angewandte Menge Quecksilber im Bereiche von 5 bis 20 g lag, also ziemlich groß war, war die Genauigkeit dieser Quecksilberbestimmung ausreichend. Die Konzentration der Amalgame wurde angegeben in g gelöstes Metall pro 100 g Quecksilber. Bei Na- und Li-Amalgam hatten die einzelnen Teile nicht elektrolysierter Röhrchen eine Maximalabweichung von $3\,^0/_{00}$ in der Konzentration des gelösten Metalls, bei Ca- und Ba-Amalgam betrug dieser Fehler 6 bis $7\,^0/_{00}$. Dies war ein Beleg sowohl für die Brauchbarkeit der Analysenmethode als auch für die genügende Homogenität der benutzten Amalgame.

Der Unterschied, der bei elektrolysierten Röhrchen zwischen den Konzentrationen der beiden Elektroden sich ausbildete, wurde in Anlehnung an die bisherigen Untersuchungen „Effekt" genannt.

b) Herstellung der Amalgame.

Das Na-Amalgam wurde zuerst dadurch hergestellt, daß das Natrium aus einer $30\,^0/_0$igen NaOH-Lösung in eine abgewogene Menge (1 bis 2 kg) Quecksilber hineinelektrolysiert wurde. Die dabei angewandte Stromstärke betrug 1,5 A. Die Anzahl der Ah gab ungefähr ein Maß für die Konzentration des Amalgams an Natrium. Die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs war klein im Verhältnis zur Menge des abgeschiedenen Natriums. Man konnte also ohne besondere analytische Kontrolle angenähert die erwünschte Konzentration nach Ablauf der zugehörigen, errechneten Elektrolysierzeit erhalten. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Hauptmenge der NaOH-Lösung vom Amalgam abgegossen, das Amalgam mehrfach mit dest. Wasser dekantiert, mit Fließpapier oberflächlich getrocknet und die

[1]) Simon, Ztschr. physikal. Chem, **109**, 136 (1924).
[2]) Benedicks, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **13**, 351 (1916).
[3]) Naturw. **16**, 183 bis 184.
[4]) Vortrag: Konzentrationsverschiebungen bei Energietransport, gehalten 1928 in Wolfen (I. G. Farbenindustrie).

Digitized by Google

Hauptmenge mit einem mit Paraffinöl angefüllten Heberröhrchen in eine Flasche gesaugt, deren Boden mit Paraffinöl bedeckt war. Das Heberröhrchen wurde tief bis in den Boden des Elektrolysiergefäßes getaucht, so daß nichts von der feuchten Oberfläche in die Flasche gelangen konnte. Das Amalgam wurde dann auf die gleiche Weise in eine zweite und dritte Flasche unter Paraffinöl gehebert; jede Berührung des Quecksilbers mit der Luft wurde dabei vermieden. Diese Operation wurde fortgesetzt, bis die Oberfläche des Amalgams sauber erschien.

Die Röhrchen der ersten Versuchsreihe, die die Abhängigkeit der Effekte von der Temperatur feststellen sollte, waren mit einem auf die eben beschriebene Weise hergestellten Amalgam gefüllt worden; es zeigte sich jedoch, daß dieses Amalgam eine beträchtliche Menge Wasserstoff enthielt, der sich zum Teil ausschied, wenn man das Amalgam unter verminderten Druck setzte. Da man nicht wissen konnte, ob der Wasserstoff einen Anteil an der durch den Strom verursachten Konzentrationsverschiebung hat, haftete dieser Versuchsreihe noch eine gewisse Unsicherheit an. Sie wurde dadurch behoben, daß mit Amalgam, das durch direkte Vereinigung von metallischem Natrium und Quecksilber gewonnen wurde, dieselben Konzentrationsverschiebungen wie bei der ersten Versuchsreihe erhalten wurden. Die weiteren Versuche wurden mit derartig durch direkte Vereinigung von Natrium und Quecksilber gewonnenem Amalgam durchgeführt. Das Natrium war als Natrium pro analysi von Kahlbaum bezogen worden. Da es auch unter Paraffinöl mit der Zeit matt wurde, mußte zuerst die Oberfläche der Metallwürfel weggeschnitten werden. Das reine Metall wurde in einem länglichen Tiegel unter Paraffinöl bis zum Schmelzen erhitzt und das Quecksilber vorsichtig in kleinen Tröpfchen zugegeben. Nach dem Erkalten des Tiegels im Exsikkator wurde das Amalgam auf die bei der ersten Herstellungsmethode beschriebene Weise in Flaschen unter Paraffinöl gefüllt, bis die Oberfläche des Amalgams blank war.

Um Ba-Amalgam zu gewinnen, wurde die von Le Blanc und Kinsky angegebene Herstellung zugrunde gelegt. Das Barium wurde aus konzentrierter $BaCl_2$-Lösung elektrolytisch an der Quecksilberkathode abgeschieden. Die Konzentration des Amalgams ließ sich wiederum aus der Anzahl Ampèrestunden und dem Gewicht des angewandten Quecksilbers berechnen. Nach der Elektrolyse wurde die wäßrige Lösung abgegossen, das Amalgam mit dest. Wasser dekantiert und im übrigen genau so verfahren wie bei der elektrolytischen Darstellung des Na-Amalgams. Auf dieselbe Weise wie das Ba-Amalgam wurde auch das Li-Amalgam hergestellt.

Bei Ca-Amalgam versagte diese Methode. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von $CaCl_2$-Lösung nach einer gewissen Elektrolysierdauer auf der Oberfläche des Quecksilbers, am Boden und an den Wänden des Gefäßes, dann auch an der eingeführten Stromzuleitung sich eine grauschwarze, schmierige Masse in solcher Menge ansetzte, daß dadurch oft sogar der Strom unterbrochen wurde. Da auf diesem Wege zu keiner brauchbaren Konzentration zu kommen war und außerdem die Befürchtung bestand, daß das Präparat sehr unsauber war, mußte die Herstellung auf einem anderen Wege versucht werden. Die direkte Vereinigung der geschmolzenen Metalle war bei den Metallen Lithium, Barium, Kalzium wegen ihrer hohen Schmelzpunkte nicht möglich. Es blieb daher nur übrig, das Kalzium sich mit Quecksilber unter Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen zu lassen. Hierzu wurde eine Waschflasche benutzt, deren Zuleitungsrohr stark verkürzt war. Das Kalzium, das unter Paraffinöl aufbewahrt lag, wurde sorgfältig mit Fließpapier abgetrocknet, von den oberflächlichen Verunreinigungen mit einer groben, sauberen Feile befreit und dann mit einer entsprechenden Menge Quecksilber in der Waschflasche zusammengebracht. Hierauf wurde diese sofort durch das Ausgangsrohr evakuiert und die beiden Metalle sich selbst überlassen. Die Vereinigung ging sehr träge vor sich. Sie dauerte bei einem Stück Kalzium von 4 g Gewicht 3 Tage. Nach beendigter Reaktion wurde durch einen Scheidetrichter, der an das Zuleitungsrohr der Waschflasche angeschmolzen war, Paraffinöl über das Amalgam geschichtet und hierauf das Hochvakuum aufgehoben. Zuletzt wurde das Ca-Amalgam auf die schon bei den anderen Amalgamen beschriebene Weise in eine Vorratsflasche gefüllt.

Das Ca-Amalgam ist äußerst empfindlich gegen Luftzutritt; es wird, an die Luft gebracht, im Augenblick vollkommen schwarz, und zwar scheint sich ein inniges Gemenge von Quecksilber und Kalkhydrat zu bilden, das vielleicht auch die Ursache für das Versagen der elektrolytischen Darstellung gewesen war.

Es sei noch erwähnt, daß alle hergestellten Amalgame, bevor sie in die Vorratsflasche kamen, mit einem trockenen Glasstab kräftig durchgerührt wurden, um die Homogenität der Amalgame zu sichern.

Bei allen Synthesen ist sorgfältig gereinigtes Quecksilber benutzt worden. Das Quecksilber wurde zuerst längere Zeit über Merkuronitrat stehen gelassen, dann durch einen Quecksilberreinigungsapparat geschickt, hierauf im Wasserstrahlvakuum destilliert, durch einen zweiten Quecksilberreinigungsapparat geschickt und nochmals destilliert.

Der Prozentgehalt der Amalgame war

bei Na-Amalgam: 0,154, 0,271, 0,322, 0,331, 0,339, 0,345, 0,551, 0,579, 0,94

bei Ba-Amalgam: 0,349

bei Li-Amalgam: 0,0439

bei Ca-Amalgam: 0,248

Digitized by Google

c) Herstellung und Füllung der Röhrchen.

Für die Herstellung der Röhrchen waren mehrere Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Erstens sollten die Konzentrationsverschiebungen möglichst groß sein; denn nur hierdurch war ein Auffinden quantitativer Gesetze möglich. Da nun die Effekte, wie von Le Blanc und Thomsen gefunden wurde, angenähert proportional den Stromdichten sind, durften die Röhrchen nicht zu weit sein. Eine Verwendung zu enger Röhrchen verbot sich aber anderseits wegen der mit einer kleinen Amalgammenge unvermeidlich verbundenen großen Analysenfehler. Es wurde daher eine mittlere Stärke von zirka 3 mm inneren Durchmesser gewählt. Bei den Versuchen über die Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte und Temperatur zugleich mußte natürlich die Röhrchenweite variiert werden. Um eine Abhängigkeit von der Länge auszuschließen, wurden die Röhrchen gleich lang gewählt. Sämtliche elektrolysierte Röhrchen hatten eine Länge von 50 cm. Als Zuleitungsdraht für den elektrischen Strom war Platin am besten verwendbar, weil sich dieses Metall am wenigsten mit Quecksilber amalgamierte. Die Platindrähte wurden mit Bleiglas an die beiden Enden der Röhrchen eingeschmolzen. Sie waren 0,3 mm stark und wurden selbst während einer Elektrolysierdauer von 4 Monaten und bei einer Temperatur von 75° nicht vom Amalgam aufgezehrt, so daß sie gut zum zweiten und dritten Male Verwendung finden konnten. Das Röhrchenmaterial selbst war Thüringer Glas. Es wurde nicht vom Amalgam angegriffen, was daraus geschlossen werden konnte, daß die Amalgamkonzentrationen frisch gefüllter Röhrchen dieselben waren wie die Konzentrationen derjenigen Röhrchen, die zur selben Zeit aus demselben Vorrat gefüllt und erst mehrere Monate später aufgebrochen und analysiert wurden. Da die durch den Strom verursachten Konzentrationsverschiedenheiten auch an den einzelnen Stellen Unterschiede im spezifischen Gewicht bedingten, so war damit zu rechnen, daß die Effekte außer durch die Rückdiffusion auch noch durch Konvektion vermindert würden. Um diese Konvektion zu verringern, wurden die Röhrchen gebogen, und zwar, wie in Fig. 1 angegeben, in 5 ähnliche Teile, die nach der Elektrolyse voneinander getrennt und einzeln untersucht wurden. Tatsächlich waren, wie später noch ausgeführt wird, die Effekte gebogener Röhrchen größer als die nicht gebogener. Die Röhrchen wurden sehr vorsichtig unter tunlichster Vermeidung von Querschnittsveränderungen gebogen. Die Volumbestimmung eines Glasrohres vor und nach der Biegung ergab für den gebogenen Teil eine Inhaltsverminderung von 2%, was als zulässig betrachtet werden konnte. In der Mitte der Röhrchen wurde ein Zulauf für die Füllung mit Amalgam angeschmolzen. Dieser Zulauf bestand bei den ersten Röhrchen aus einem 3 mm starken Rohr; da nun der Querschnitt durch das Anschmelzen für eine Strecke von etwa 0,5 cm leicht auf das 3 bis 5fache stieg und Unregelmäßigkeiten in der Stromdichte hervorrufen konnte, wurden bei den späteren Versuchen Kapillarröhren in der Mitte angesetzt.

Die Reinigung der gekauften Glasröhren geschah durch Einstellen in Chromschwefelsäure für eine Dauer von mindestens 12 Stunden, durch darauffolgendes Ausspülen mit Wasser und einstündiges Durchleiten eines kräftigen Wasserdampfstrahles. Nach dieser Reinigung wurden die Röhrchen gebogen, das Zulaufrohr rechtwinklig angesetzt, umgebogen und an einer Stelle zu einer Kapillare ausgezogen, die dann noch gewinkelt wurde. Darauf erfolgte das Anschmelzen an die Hochvakuumapparatur und Evakuierung bis zum Kathodenvakuum. In diesem Zustande wurden die Röhrchen eine Stunde lang im elektrischen Ofen auf 450° erhitzt. Die Kapillare hielt das Gewicht des Röhrchens aus. Nach dem Abstellen des Ofens wurde das Röhrchen an der Kapillare abgeschmolzen und im Ofen allmählich erkalten gelassen. Dann wurde die Kapillare in die Amalgamvorratsflasche gesteckt und am Boden derselben abgebrochen. Die Winkel an der Kapillare ermöglichten ein leichtes Brechen. Das luftleere Röhrchen füllte sich langsam mit Amalgam. Bevor das Amalgam ganz hinaufgestiegen war, wurde das Kapillarende in die Paraffinschicht gebracht, damit

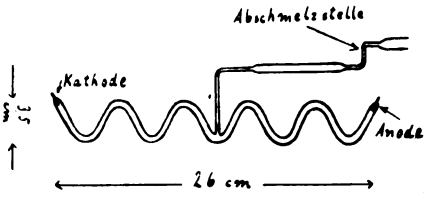


Fig. 1.

etwas Paraffin hineingesogen und dadurch das Amalgam während der Elektrolysierzeit gegen Luft- und Wasserzutritt geschützt wurde. Hierauf wurde das Röhrchen aus der Flasche herausgenommen, wobei sich der innere freie Raum vollständig mit Amalgam ausfüllte, dafür aber etwas Luft in das Zulaufrohr kam. Dies war notwendig; denn das Zulaufrohr mußte am Kapillarende zugeschmolzen werden, weil das Röhrchen im Thermostaten unter Wasser elektrolysiert wurde. Das Röhrchen durfte nicht nur mit Flüssigkeit gefüllt sein; ein Erwärmen hätte sonst wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten das Röhrchen sprengen können.

d) Fehlerquellen.

Die Abweichungen der Versuchsresultate betrugen, wenn man von 2 bis 3 ganz herausfallenden Versuchen absah, etwa 10 bis 15%. Diese doch verhältnismäßig großen Fehler konnten nicht etwa durch die Analysenmethode erklärt werden, denn es betrug die maximale Abweichung der ge-

Digitized by Google

fundenen Konzentrationen der einzelnen Leiterstücke nicht elektrolysierter Vergleichsröhrchen nur $3\,^0/_{00}$. Da nun die Effekte bei $0{,}3\,^0/_0$igem Na-Amalgam und bei der am häufigsten angewandten Stromdichte von 0,4 A/mm² den 5. bis 6. Teil der Konzentration ausmachten, würde man einen rein analytischen Fehler von $2\,^0/_0$ bekommen. Hinzu käme der Fehler bei der Messung der inneren Weite der Röhrchen, die für die Feststellung der Stromdichte gemacht werden mußte. Die Glasröhren hatten niemals einen vollkommen kreisförmigen, sondern stets einen mehr oder minder elliptischen Querschnitt. Es wurden daher für jeden Querschnitt 2 senkrecht aufeinander stehende Durchmesser mit der Schublehre gemessen und ihr Mittelwert wurde als Durchmesser des Kreises betrachtet, dessen Flächeninhalt sehr angenähert mit dem Querschnitt übereinstimmte. Der Fehler der Querschnittsbestimmung wurde auf etwa $2\,^0/_0$ geschätzt. Nicht übersehen werden durfte die kleine durch Biegen verursachte Verengung der Röhrchen, die auch etwa $2\,^0/_0$ betrug. Der Durchmesser der Röhrchen wurde nur an den nicht gebogenen Stellen gemessen. Im ganzen wurden hierfür 10 Messungen vorgenommen und das arithmetische Mittel aus ihnen gezogen. Die Röhrchen zeigten auch ausnahmsweise eine stetige Verengung bzw. Erweiterung des Querschnittes vom einen Ende zum anderen bis zu etwa $5\,^0/_0$. Alles in allem wird für die Bestimmung der Effekte ein Maximalfehler von mehreren Prozenten zu schätzen sein. Wodurch die tatsächlich gefundenen größeren Abweichungen verursacht sind, ist nicht mit Sicherheit zu erkennen. Wahrscheinlich beruhen sie auf den kleinen Verschiedenheiten der Gestalt der einzelnen Röhrchen. Letztere wurden zwar sehr sorgfältig nach Modell gebogen, so daß sie, nebeneinander aufgestellt, sehr große gegenseitige Ähnlichkeit zeigten, aber eine völlige Präzision ließ sich beim Glasblasen nicht erreichen. Eine wie große Rolle die Gestalt der Röhrchen spielt, werden uns die Versuche in Tabelle 6 zeigen, die mit geraden und gebogenen Röhrchen ausgeführt wurden und eine ganz überraschend starke Verschiedenheit der Effekte ergaben. Für die Richtigkeit unserer Vermutung spricht auch die Beobachtung, daß die Effekte bei hohen Stromdichten, also engen Röhrchen (0,2 cm), die sich leicht biegen ließen, eine viel bessere Übereinstimmung zeigten, als die bei weiten Röhrchen (0,4 cm). Man kann die Frage aufwerfen, ob es nicht besser gewesen wäre, die Röhrchen nicht zu biegen, weil dann derartige Unregelmäßigkeiten gar nicht hätten aufkommen können. Hiergegen ist zu sagen, daß erstens die vom Glashandel bezogenen Röhrchen nie vollkommen gerade sind und schon bei ihrer Herstellung und beim Lagern mehr oder minder starke Durchbiegungen bekommen, die auch bei ihrer verhältnismäßigen Geringfügigkeit einen Einfluß auf die Effekte haben könnten, daß aber vor allem bei den nicht gebogenen Röhrchen die Effekte fast nur den fünften Teil betrugen wie bei den gebogenen. Unter diesen Umständen war es zweckmäßiger, obige Abweichungen von 10 bis $15\,^0/_0$ in Kauf zu nehmen.

Die Versuche wurden bei 25, 50 und 75^0 ausgeführt. Die Temperatur der Thermostaten schwankte innerhalb eines Grades und war für unsere Zwecke praktisch als konstant zu betrachten. Da die Röhrchen unter Wasser aufgehängt wurden, mußte die Stromzuleitung zu den Platinstiften isoliert geschehen. Schließlich war darauf zu achten, daß die Konzentrationsverschiebungen während der Zeit vom Ausschalten der Röhrchen aus dem Stromkreise bis zur Zerlegung in die einzelnen Teile nicht durch Rückdiffusion zum Teil rückgängig gemacht wurden. Durch schnelles Arbeiten (Entfernung der Kontakte, Abtrocknen der Röhrchen) konnte die Zeit auf 3 bis 5 Minuten beschränkt werden. Röhrchen, die bei 50 und 75^0 elektrolysiert waren, wurden vorher abgeschreckt, um die Rückdiffusion herabzudrücken.

e) Versuche mit Na-Amalgam.

1. Orientierende Versuche.

Es war notwendig, die Homogenität der Amalgame zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden „blinde" Versuche mit Röhrchen angestellt, die ähnlich wie die zu elektrolysierenden hergestellt waren und sich leicht in 5 Teile zerschneiden ließen. Die folgenden Zahlen geben an einem Beispiel für jeden Röhrchenteil die Gewichtsmenge Na, bezogen auf 100 g Hg, an. 0,2717 0,2713 0,2714 0,2720 0,2714 Mittelwert: 0,2716 Maximale Abweichung: $2{,}6\,^0/_{00}$.

Die Homogenität kann als befriedigend bezeichnet werden. Mit demselben Amalgam wurden 2 andere Röhrchen gefüllt und mit 2 A bei 25^0 elektrolysiert. Bei diesen Röhrchen wurden, um die Elektrodenkonzentrationen genau kennenzulernen, von den beiden äußeren Röhrchenteilen noch unmittelbar an den Elektroden liegende Stücke von 1,5 cm Länge abgetrennt und gesondert analysiert. Die Einzelheiten sind in der Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1.

Anode			Mittelstück			Kathode	Mittelwert	Elektrolysierzeit in Stdn.	Stromdichte in A mm²
0,3027	0,2862	0,2757	0,2715	0,2662	0,2574	0,2535	0,2719	1436	0,25
0,3126*	0,2878	0,2769	0,2702	0,2643	0,2524	0,2496	0,2707*	1848	0,30

* Hier war ein Teil des Anodenstückes verloren gegangen. Deshalb ist auch der Mittelwert ein wenig zu klein ausgefallen.

Digitized by Google

Die Versuche zeigten qualitativ, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Le Blanc und Thomsen, daß bei verdünntem Na-Amalgam das Natrium sich an der Anode anreichert.

2. Abhängigkeit der relativen Effekte von der Temperatur.

Die Versuche von Le Blanc und Thomsen hatten ergeben, daß die Effekte angenähert proportional der angewandten Stromdichte waren. Dieses Ergebnis war für weitere Untersuchungen von großem Wert. Da man sehr schwer Glasröhren von gleichem Querschnitt bekommt, muß man bei verschiedenen Röhrchen auch ein Variieren der Stromdichte in Kauf nehmen. Die Verschiedenheiten der Effekte, die sich bei Verwendung verschiedener Stromdichten ergeben, konnte man nun nach dem erwähnten Ergebnis leicht dadurch eliminieren, daß man bei jedem Röhrchen den erhaltenen Effekt durch die angewandte Stromdichte dividiert. Der so erhaltene Quotient soll im folgenden der „relative Effekt" genannt werden. Er ist nach den erwähnten Versuchen von Le Blanc und Thomsen annähernd unabhängig von der Stromdichte und damit, bei gleicher Stromstärke, auch vom Querschnitt des Röhrchens. Drückt man die Stromdichte in Ampère/mm² aus, so ist der relative Effekt derjenige Effekt, der unter sonst gleichen Bedingungen bei der Stromdichte von 1 A/mm² erhalten worden wäre.

Die Homogenität eines neu hergestellten Amalgams wurde in gleicher Weise wie vorhin geprüft. Der Natriumgehalt der einzelnen Röhrchenteile zeigte bei einem Beispiel folgende Werte:

0,3234 0,3232 0,3230 0,3233 0,3225
Mittelwert: 0,3231 Maximale Abweichung: 2,8 ‰

Die in Tabelle 2 stehenden Röhrchen für die blinden Versuche wurden 2 Monate lang in den verschiedenen Thermostaten stehen gelassen. Der Mittelwert ihrer Konzentrationen war derselbe wie der des kurz nach seiner Füllung analysierten Röhrchens.

Versuche von Le Blanc und Thomsen hatten weiterhin ergeben, daß bei sehr hohen Stromdichten nicht mehr Proportionalität zwischen Effekt und Stromdichte bestand. Diese Erscheinung wurde damit zu erklären versucht, daß die Rückdiffusion durch die infolge der hohen Stromdichte verursachte Erwärmung der Röhrchen erheblich verstärkt und dadurch die Effekte verringert worden wären.

Unter diesen Umständen war es wünschenswert, die relativen Effekte in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Die Röhrchen wurden in mit Wasser gefüllten Thermostaten von 25, 50 und 75° elektrolysiert und ihre relativen Effekte gegenseitig verglichen. Es konnte festgestellt werden, daß die relativen Effekte tatsächlich mit zunehmender Temperatur abnahmen. Den in der Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchen haftete da-

Tabelle 2.

Abhängigkeit der relativen Effekte von der Temperatur.

Nr.	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Effekt	Elektrolysierzeit in Stunden	Ampèrestunden	Temperatur in °	Stromdichte in A/mm²	Relativer Effekt
	Blinde Versuche							Konzentration: 0,58 ‰				
1	0,5795	0,5794	0,5787	0,5796	0,5792	0,5793	—	2 Monate im Thermostat		25	—	—
2	0,5786	0,5782	0,5781	0,5778	0,5782	0,5782	—	2 Monate im Thermostat		50	—	—
3	0,5777	0,5773	0,5777	0,5778	0,5774	0,5776	—	2 Monate im Thermostat		75	—	—
	Blinde Versuche							Konzentration: 0,32 ‰				
4	0,3230	0,3229	0,3230	0,3226	0,3228	0,3229	—	2 Monate im Thermostat		25	—	—
5	0,3229	0,3228	0,3227	0,3221	0,3226	0,3226	—	2 Monate im Thermostat		50	—	—
6	0,3228	0,3227	0,3221	0,3226	0,3226	0,3226	—	7 Wochen im Thermostat		75	—	—
	Elektrolysierte Röhrchen							Konzentration: 0,58 ‰				
7	0,6137	0,5895	0,5775	0,5655	0,5542	0,5798	0,0595	936	2842	50	0,378	0,157
8	0,6098	0,5909	0,5749	0,5661	0,5520	0,5799	0,0578	858	2617	75	0,437	0,132
9	0,6309	0,6002	0,5802	0,5590	0,5266	0,5799	0,1043	1513	4620	25	0,394	0,265
10	0,6393	0,5995	0,5734	0,5583	0,5318	0,5772	0,1075	1558	4755	50	0,404	0,266
11	0,6345	0,5991	0,5759	0,5596	0,5344	0,5808	0,1001	1507	4622	75	0,443	0,226
12	0,6363	0,6068	0,5771	0,5551	0,5292	0,5798	0,1071	2297	7008	50	0,399	0,268
13	0,6337	0,6029	0,5799	0,5568	0,5245	0,5798	0,1092	2322	7070	75	0,435	0,251
	Elektrolysierte Röhrchen							Konzentration: 0,32 ‰				
14	0,3428	0,3386	0,3195	0,3123	0,3059	0,3219	0,0369	767	2349	50	0,497	0,074
15	0,3493	0,3295	0,3210	0,3124	0,2989	0,3219	0,0504	909	2804	50	0,439	0,115
16	0,3385	0,3313	0,3215	0,3125	0,3029	0,3217	0,0356	692	2118	75	0,498	0,071
17	0,3645	0,3366	0,3207	0,3054	0,2928	0,3240	0,0717	1394	4259	25	0,501	0,143
18	0,3573	0,3376	0,3186	0,3068	0,2978	0,3231	0,0595	1390	4274	50	0,498	0,120
19	0,3416	0,3314	0,3197	0,3128	0,2993	0,3220	0,0423	1390	4248	75	0,386	0,110

Digitized by Google

durch eine Unsicherheit an, daß zuerst versucht wurde, die unmittelbar den Elektroden benachbarten Röhrchenstücke zu untersuchen (Stücke von 1,5 cm Länge) und sich nicht mit dem Zerschneiden der Röhrchen in 5 gleiche Teile zu begnügen. Das wurde in der Absicht getan, möglichst große relative Effekte zu erhalten. Es stellte sich aber heraus, daß die Analysenfehler der Elektrodenstücke wegen ihrer geringen Amalgammenge so groß waren, daß die dabei erhaltenen Werte unbrauchbar wurden. Die Analysen der Elektrodenstücke wurden deshalb mit denen der benachbarten Stücke zu einem Mittelwert zusammengezogen, dem dann allerdings der doppelte Analysenfehler anhaftete. Bei Röhrchen Nr. 9 war die Konzentration des Anodenstückes sogar geringer als die des ihm benachbarten Stücks, so daß auch der korrigierte relative Effekt zu klein werden mußte. Röhrchen Nr. 12 und 13 sind frei von dieser Unsicherheit, weil sie nur in 5 gleiche Teile zerlegt wurden.

Bei Röhrchen Nr. 10 war ein Teil von der Anode verloren gegangen; daher wurde der Mittelwert zu klein. Bei Röhrchen Nr. 17 war ein Teil von der Kathode verloren gegangen; der Mittelwert wurde hier zu groß. Im übrigen stimmten die Mittelwerte der elektrolysierten Röhrchen mit denen der nicht elektrolysierten Röhrchen, die aus demselben Amalgamvorrat gefüllt waren, überein.

Die Elektrolysierzeiten waren nicht einheitlich. Es zeigte sich, daß die relativen Effekte bei längerer Elektrolysierdauer größer wurden. Man konnte daher nur diejenigen relativen Effekte miteinander vergleichen, bei denen die angewandte Zeit annähernd gleich war. Um von der Elektrolysierdauer unabhängige Resultate zu bekommen, mußte die Abhängigkeit der relativen Effekte von der Zeit festgestellt werden.

Die oben erwähnte Unsicherheit der Resultate durch die großen Fehlermöglichkeiten war übrigens bei der später zu besprechenden Versuchsreihe, die die Abhängigkeit der Effekte von der Temperatur und der Stromdichte zugleich feststellen sollte, ausgeschaltet. Auch hier ergab sich eine Abnahme der Effekte mit steigender Temperatur.

3. Abhängigkeit der relativen Effekte von der Zeit.

Die vorhergehende Versuchsreihe zeigte außer der Abhängigkeit der relativen Effekte von der Temperatur noch ein anderes Ergebnis, wie schon angedeutet. Verglich man in Tabelle 2 die Röhrchen Nr. 7, 10 und 12 oder auch 8, 11 und 13, so sah man, daß die relativen Effekte mit zunehmender Elektrolysierzeit größer wurden. Dieses anfänglich starke Anwachsen der relativen Effekte verlangsamte sich aber bei längerer Elektrolysierzeit mehr und mehr, und es lag die Vermutung nahe, daß die relativen Effekte einem Grenzwert zustrebten. Um hierüber Klarheit zu schaffen, wurde die Abhängigkeit der relativen Effekte von der Zeit genauer untersucht.

Die Versuche wurden bei 25 und 75° ausgeführt. Auch hier zeigte sich, besonders bei längerer Elektrolysierdauer, daß die relativen Effekte bei

Tabelle 3.

Abhängigkeit der relativen Effekte von der Zeit.

Nr.	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Effekt	Elektrolysierzeit in Monaten	Elektrolysierzeit in Stunden	Ampèrestunden	Stromdichte in A/mm²	Relativer Effekt
					Blinder Versuch							
1	—	0,3396	0,3394	0,3395	0,3400	0,3396	—	—	—	—	—	—
					Bei 25° elektrolysierte Röhrchen							
2	0,3224	0,3225	0,3226	0,3223	0,3227	0,3225	—	—	1 h 45″	5,33	0,462	—
3	0,3233	0,3223	0,3240	0,3247	0,3187	0,3229	0,0046	—	25 h 20″	76,1	0,466	0,010
4	0,3266	0,3239	0,3230	0,3228	0,3200	0,3232	0,0066	0,12	89	270,8	0,385	0,017
5	0,3470	0,3401	0,3384	0,3378	0,3321	0,3392	0,0149	0,23	169	504	0,485	0,031
6	0,3498	0,3431	0,3388	0,3350	0,3303	0,3394	0,0195	0,50	357	1074	0,427	0,046
7	0,3573	0,3456	—	0,3338	0,3227	—	0,0346	0,73	523	1570	0,482	0,072
8	0,3447	0,3304	0,3231	0,3130	0,3018	0,3224	0,0429	1,54	1105	3319	0,387	0,111
9	0,3827	0,3543	0,3371	0,3228	0,3011	0,3391	0,0816	2,52	1817	5487	0,520	0,157
10	0,3514	0,3387	0,3222	0,3075	0,2954	0,3227	0,0560	3,24	2330	7086	0,415	0,135
11	0,3710	0,3461	0,3195	0,3011	0,2840	0,3233	0,0870	4,05	2921	8848	0,480	0,181
					Bei 50° elektrolysiertes Röhrchen							
12	0,3656	0,3404	0,3166	0,3037	0,2949	0,3231	0,0707	3,23	2322	7060	0,439	0,161
					Bei 75° elektrolysierte Röhrchen							
13	0,3450	0,3408	0,3392	0,3367	0,3350	0,3395	0,0100	0,22	161	484	0,462	0,022
14	0,3503	0,3415	0,3388	0,3363	0,3314	0,3396	0,0189	0,36	257	769	0,408	0,046
15	0,3517	0,3438	0,3399	0,3347	0,3270	0,3395	0,0247	0,73	525	1574	0,373	0,066
16	0,3646	0,3458	0,3375	0,3282	0,3187	0,3389	0,0459	1,52	1097	3321	0,464	0,099
17	0,3636	0,3483	0,3365	0,3290	0,3210	0,3395	0,0426	2,52	1819	5510	0,354	0,120
18	0,3523	0,3334	0,3194	0,3133	0,3001	0,3228	0,0522	3,00	2156	6552	0,389	0,134
19	0,3484	0,3346	0,3231	0,3106	0,3017	0,3232	0,0467	4,07	2927	8856	0,369	0,127
20	0,3588	0,3378	0,3205	0,3095	0,2937	0,3232	0,0651	4,10	2951	8943	0,443	0,147

Digitized by Google

höherer Temperatur kleiner waren als bei tiefer Temperatur. Die Röhrchen wurden bis zu 4 Monaten unter Strom gehalten. Bei dieser Dauer trat noch eine kleine, jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegende Steigerung des relativen Effektes gegenüber dem bei einer Dauer von 3 Monaten ein. Das Resultat der Versuche war eine Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermutung: Die relativen Effekte strebten tatsächlich einem Grenzwert zu. In 2,5 bis 3 Monaten war der Maximaleffekt praktisch erreicht.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei Röhrchen 2, 3 und 4 sind noch die kleinen Elektrodenstückchen getrennt analysiert und später mit den ihnen benachbarten Teilen zu einer mittleren Konzentration zusammengezogen worden. Bei den Versuchen Nr. 2, 3, 4, 8, 10, 11, 12, 18, 19, 20 ist dasselbe Amalgam wie bei der vorigen Versuchsreihe benutzt worden. Da aber dieses und ein neu hergestelltes Amalgam in der Konzentration fast übereinstimmten, so war es erlaubt, ihre Werte direkt miteinander in Beziehung zu setzen. Röhrchen Nr. 10 ergab einen stark herausfallenden, offenbar fehlerhaften Wert.

In Fig. 2 sind die erhaltenen Werte graphisch aufgetragen. Die schrägen Kreuze bedeuten die Werte von 25°, das gerade Kreuz einen Wert von 50°, die Kreise die Werte von 75°.

Die Tatsache, daß für die Konzentrationsverschiebungen ein Grenzwert besteht, daß man also nach einer bestimmten Zeit beliebig lange Strom hindurchleiten kann, ohne daß sich in den Röhrchen die Verteilung der Konzentrationen ändert, läßt vermuten, daß eine der Konzentrationsverschiebung entgegenwirkende Kraft auftritt. Diese Gegenkraft ist in der Rückdiffusion zu suchen. Sie wächst mit der Dauer der Elektrolyse, bis sie der Kraft, die die Konzentrationsverschiebung bewirkt, entgegengesetzt gleich ist. Es tritt ein stationärer Zustand ein.

Bei kleinen Elektrolysierzeiten wird wegen der Geringfügigkeit der Konzentrationsverschiebungen die Rückdiffusion kaum zur Geltung kommen. Man kann für diesen Fall berechnen, durch welche Elektrizitätsmenge eine bestimmte Menge einer Legierungskomponente von der einen Elektrode zur anderen überführt wird. Dies soll mit Hilfe der Ergebnisse von Röhrchen Nr. 4 in Tabelle 3 durchgeführt werden: Vernachlässigt man die sehr kleinen Konzentrationsverschiebungen in den drei mittleren Stücken, so kann man sagen, daß der elektrische Strom lediglich einen Materialtransport vom Kathoden- zum Anodenstück bewirkt hat. Im Anodenstück waren 8,9062 g Hg, also 0,02878 g Na vor und 0,02909 g Na nach der Elektrolyse. Unterschied: 0,31 mg Na. Im Kathodenstück waren 10,2894 g Hg, also 0,03326 g Na vor und 0,03293 g Na nach der Elektrolyse. Unterschied: 0,33 mg Na. Die durch das Röhrchen geleitete Strommenge war 271 Ah = 975000 Coulomb. Diese Strommenge hat also die Überführung von 0,32 mg Na von der Kathode zur Anode bewirkt.

4. Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte und der Temperatur.

Die zweite Versuchsreihe hatte eine Verminderung der Effekte bei steigender Temperatur ergeben. Man konnte dies damit erklären, daß bei Temperaturerhöhung die Rückdiffusion vergrößert wurde, die ja der durch den Strom hervorgerufenen Konzentrationsverschiebung entgegenwirkte. Diese Verminderung der Effekte mußte man durch Erhöhung der Stromdichte wieder aufheben können. Für verschiedene Temperaturen mußten mindestens angenähert die gleichen Stromdichteabhängigkeiten bestehen und man durfte erwarten, daß, wenn man in einem Koordinatensystem auf der einen Ordinate die Stromdichten, auf der anderen die erreichten Effekte auftrug, man Isothermen erhielt, die ähnliche Gestalt hatten und sich nicht schnitten (außer natürlich im Ursprung des Koordinatensystems). Würden sich zwei solcher Isothermen schneiden, so müßten die Effekte bei der höheren Temperatur einmal größer

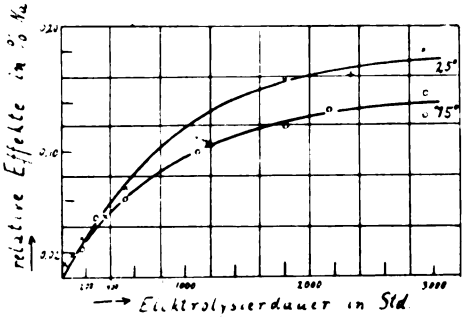


Fig. 2.

und einmal kleiner sein als die bei der niederen Temperatur, je nach der angewandten Stromdichte. Bei den folgenden Versuchen wurden die Stromdichten im Bereich von 0,22 bis 0,94 A/mm² variiert; die Temperaturen waren 25° und 75°. Die Effekte waren nicht genau proportional den Stromdichten (wie auch bei Le Blanc und Thomsen), die relativen Effekte waren bei geringer Stromdichte kleiner als bei hoher Stromdichte, was von der bei den dicken Röhrchen erhöhten Konvektion herzurühren schien, aber die Stromdichteabhängigkeitskurven der Effekte waren bei den zwei Temperaturen ganz ähnlich. Dieses Resultat stand also im Einklang mit der Annahme, daß die Rückdiffusion die der Konzentrationsverschiebung entgegenwirkende Ursache war.

Die Ergebnisse sind zusammengestellt in Tabelle 4. In Röhrchen 14 war während der Elektrolyse etwas Wasser eingedrungen.

Fig. 3 gibt noch eine graphische Darstellung der gewonnenen Ergebnisse. Die bei 25° erhaltenen Resultate sind mit einem schrägen Kreuz die Werte von 75° mit einem kleinen Kreis eingezeichnet.

Digitized by Google

Tabelle 4.
Abhängigkeit der Effekte von der Stromdichte und der Temperatur.

Nummer	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Effekt	Elektrolysierzeit in Stunden	Ah	Querschnitt in mm²	Stromdichte in A/mm²	Relativer Effekt
					Blinder Versuch							
1	0,3304	0,3310	0,3308	0,3303	0,3300	0,3305						
					Elektrolysierte Röhrchen. Temperatur 25°							
2	0,4196	0,3596	0,3278	0,2951	0,2651	0,3326	0,1545	2137	6451	3,56	0,848	0,182
3	0,4081	0,3672	0,3282	0,2963	0,2652	0,3328	0,1429	2161	6524	3,83	0,788	0,181
4	0,3975	0,3554	0,3245	0,2993	0,2736	0,3307	0,1239	2135	6453	4,30	0,702	0,177
5	0,3719	0,3502	0,3279	0,3101	0,2987	0,3320	0,0732	2176	6564	6,83	0,443	0,165
6	0,3640	0,3506	0,3307	0,3146	0,2980	0,3314	0,0660	2161	6517	7,45	0,405	0,163
7	0,3675	0,3448	0,3321	0,3179	0,3021	0,3326	0,0654	2199	6625	7,98	0,378	0,173
8	0,3489	0,3401	0,3283	0,3224	0,3163	0,3309	0,0326	2229	6718	12,18	0,248	0,132
9	0,3471	0,3373	0,3291	0,3219	0,3183	0,3310	0,0288	2179	6588	13,54	0,224	0,129
10	0,3426	0,3363	0,3290	0,3258	0,3221	0,3311	0,0205	2203	6640	13,66	0,221	0,093
					Elektrolysierte Röhrchen. Temperatur 75°							
11	0,4124	0,3693	0,3170	0,2947	0,2588	0,3306	0,1536	2155	6512	3,20	0,944	0,163
12	0,4117	0,3682	0,3316	0,2955	0,2639	0,3329	0,1478	2138	6456	3,36	0,899	0,164
13	0,4042	0,3660	0,3292	0,3007	0,2715	0,3331	0,1327	2185	6599	3,73	0,809	0,164
14	(0,3551	0,3397	0,3235	0,3131	0,3036	0,3267	0,0515	2233	6737	6,60	0,457	0,113)
15	0,3648	0,3476	0,3318	0,3164	0,3011	0,3324	0,0637	2128	6420	6,64	0,454	0,140
16	0,3622	0,3476	0,3309	0,3150	0,3046	0,3321	0,0576	2153	6496	7,55	0,400	0,144
17	0,3452	0,3377	0,3298	0,3234	0,3195	0,3312	0,0257	2177	6583	12,55	0,241	0,107
18	0,3462	0,3382	0,3296	0,3224	0,3177	0,3310	0,0285	2201	6659	13,08	0,231	0,123

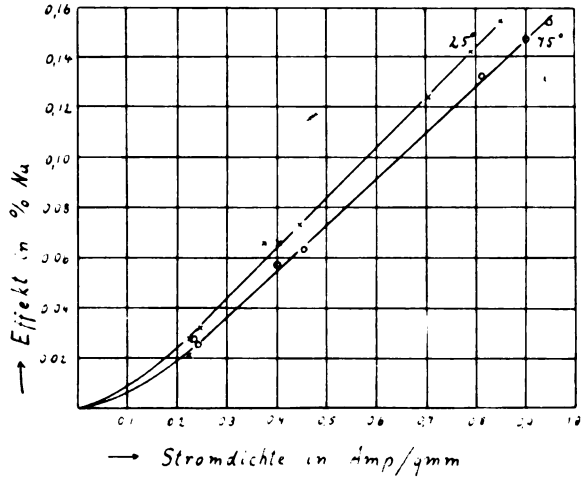


Fig. 3.

Es seien noch die Ergebnisse der Versuche von Le Blanc und Thomsen, auf diese Verhältnisse umgerechnet, hier angeführt. Die relativen Effekte der bei 16° bis 19° angestellten Versuche zeigen, innerhalb desselben Stromdichtebereiches, in ihrer Abhängigkeit von der Stromdichte eine große Ähnlichkeit mit den Versuchen dieser Arbeit.

Stromdichte in A/mm²	Relativer Effekt in % Na
2,78	0,203
0,88	0,200
0,72	0,203
0,53	0,193
0,44	0,188
0,25	0,172
0,25	0,160
0,24	0,163

Wären die Effekte genau proportional den angewandten Stromdichten, so müßten die relativen Effekte für eine bestimmte Temperatur einen konstanten Wert haben. Es war dies aber nicht der Fall. Wie man aus den Le Blanc-Thomsenschen Versuchen und auch aus Tabelle 4 ersah, strebten die relativen Effekte mit steigender Stromdichte langsam einem Endwert zu. Der Grund hierfür schien darin zu liegen, daß bei geringen Stromdichten, also weiten Röhrchen viel leichter ein Ausgleich der Konzentrationsverschiebungen durch Konvektion stattfinden konnte als in engen Röhrchen. Der störende Einfluß der Konvektion mußte um so mehr zurücktreten, je enger die Röhrchen, d. h. je höher die Stromdichten waren. (Die Weite der Röhrchen mit der Stromdichte direkt in Beziehung zu setzen ist natürlich nur dann erlaubt, wenn man immer die gleiche Stromstärke anwendet.)

5. Abhängigkeit der relativen Effekte von der Konzentration.

Röhrchen Nr. 2, 3, 13_2, 18_3, 20_3 zeigten, daß die relativen Effekte proportional den ursprünglichen Konzentrationen (= Mittelwert der Konzentration) waren. Diese fünf Röhrchen waren alle länger als 2,5 Monate elektrolysiert worden, so daß auf Grund der Versuchsreihe über die Zeitabhängigkeit der relativen Effekte das Eintreten des Maximaleffektes angenommen werden konnte. Die Zahlen des Röhrchens 13_2 wurden der Tabelle 2, die der Röhrchen 18_3 und 20_3 der Tabelle 3 entnommen. — Die Ergebnisse sind in Fig. 4 graphisch wiedergegeben.

Die mangelhafte Homogenität des 0,937%igen

Digitized by Google

Tabelle 5.

Nummer	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Elektrolysierzeit in Stunden	Temperatur	Effekt	Relativer Effekt
1	0,9415	0,9457	0,9248	0,9421	0,9322	0,9373		Blinder Versuch		
2	1,0396	0,9456	0,9246	0,9007	0,8672	0,9356	1947	75°	0,1724	0,468
3	1,0460	0,9417	0,9182	0,8967	0,8564	0,9335	1824	75°	0,1896	0,465
13_2	0,6337	0,6029	0,5799	0,5568	0,5245	0,5798	2322	75°	0,1092	0,251
18_3	0,3523	0,3334	0,3194	0,3133	0,3001	0,3228	2156	75°	0,0522	0,134
20_3	0,3588	0,3378	0,3205	0,3095	0,2937	0,3232	2951	75°	0,0651	0,147
4	0,1561	0,1558	0,1558	0,1556	0,1552	0,1557		Blinder Versuch		
5	0,1608	0,1561	0,1537	0,1516	0,1489	0,1542	1197	25°	0,0119	0,030
6	0,1597	0,1559	0,1543	0,1531	0,1509	0,1548	1362	25°	0,0088	0,024
7	0,5773	0,5600	0,5505	0,5417	0,5278	0,5511	717	25°	0,0495	0,134
16_2	0,3385	0,3313	0,3215	0,3125	0,3029	0,3217	692	75°	0,0356	0,071

Amalgams erschien zuerst verwunderlich (Röhrchen 1). Doch mußte man bedenken, daß hier schon ein Amalgam vorlag, das bei Zimmertemperatur zum Teil fest und erst bei etwa 70° vollkommen flüssig war. Röhrchen 1 war bei einer Temperatur von etwa 150° gefüllt worden, nachdem das Amalgam im heißen Zustand kräftig durchgerührt worden war. Es bestand demnach kein Zweifel, daß der Einzug homogen war. Aber während der Zeit, in der man das Röhrchen erkalten ließ, um es zu zerschneiden und zu analysieren, schieden sich im Amalgam Kristalle aus, die einen höheren Gehalt an Natrium hatten als die übrige flüssige Masse, und die wegen ihres geringeren spezifischen Gewichts nach oben strebten. Hierdurch entstanden lokale Konzentrationsunterschiede, die sich in der Homogenitätsbestimmung ausdrückten. Wiederholte blinde Versuche mit 0,937%igem Amalgam hatten nie ein besseres Resultat gehabt als das in der Tabelle 5 angegebene. Trotzdem waren diese Schwankungen gering gegenüber der Konzentrationsverschiebung durch den elektrischen Strom, so daß die Versuche mit diesem Amalgam doch gut in die Betrachtungen einbezogen werden konnten.

Der Tabelle 5 sind außerdem noch zwei weitere Versuche (Röhrchen 5 und 6) hinzugefügt, die mit 0,15%igem Amalgam angestellt wurden. Hier war allerdings, wie man aus der Angabe der Elektrolysierzeit sieht, der Maximaleffekt nicht erreicht worden, so daß sich die hierbei gewonnenen relativen Effekte nicht ohne weiteres mit denen der Röhrchen 2, 3, 13_2, 18_3, 20_3 vergleichen ließen. Immerhin konnte man auf Grund der erhaltenen

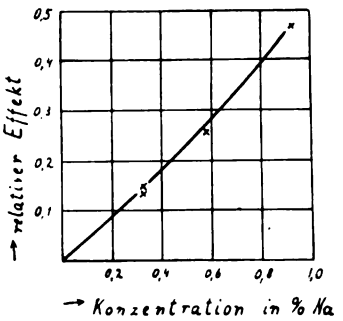


Fig. 4.

Resultate annehmen, daß bei genügend langer Elektrolysierzeit ihre relativen Effekte nicht weit außerhalb des Bereiches gefallen wären, den man entsprechend der Proportionalität zwischen relativen Effekten und Konzentration zu erwarten hätte: einen relativen Effekt von etwa 0,050 bis 0,060% Na.

Auch bei Röhrchen 7 und 16_2 wurde der Maximaleffekt nicht erreicht. Doch waren diese beiden Röhrchen fast die gleiche Zeit mit Strom behandelt worden und konnten daher — abgesehen von der Temperaturverschiedenheit, die ja nur

Tabelle 6.

Nummer	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Elektrolysierzeit in Stunden	Effekt	Stromdichte in A/mm²	Relativer Effekt
					Blinder Versuch					
1	0,3447	0,3450	0,3447	0,3442	0,3445	0,3446				
					Elektrolysierte Röhrchen					
2	0,3522	0,3485	0,3452	0,3410	0,3362	0,3445	2204	0,0160	0,434	0,037
3	0,3517	0,3484	0,3447	0,3401	0,3375	0,3445	3212	0,0142	0,457	0,031
4	0,3531	0,3483	0,3450	0,3406	0,3365	0,3447	2276	0,0166	0,498	0,033
5[1])	0,3502	0,3410	0,3358	0,3240	0,3233	0,3358	1052	0,0269	0,678	0,040
6_4	0,3640	0,3506	0,3307	0,3146	0,2980	0,3314	2161	0,0660	0,405	0,163
4_4	0,3975	0,3554	0,3245	0,2993	0,2736	0,3307	2135	0,1239	0,702	0,177

[1]) Röhrchen 5 ist später gefüllt worden.

Digitized by Google

wenig ausmachte — miteinander verglichen werden. Ihre relativen Effekte waren proportional der ursprünglichen Konzentration. Röhrchen 16_3 ist zum Vergleich aus Tabelle 2 entnommen. (Über die Homogenität des $0{,}55\,\%$igen Amalgams siehe die rein thermischen Versuche.

6. Relative Effekte nichtgebogener Röhrchen.

Wie schon erwähnt, wurden die Röhrchen gebogen, um die Konvektion im Amalgam herabzudrücken. Um zu sehen, wie groß der Vorteil war, den man hierdurch erreichte, wurden auch nicht gebogene Röhrchen elektrolysiert und untersucht.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Röhrchen Nr. 6_4 und 4_4 sind aus Tabelle 4 entnommen; sie sind also gebogene Röhrchen und dienen zum Vergleich mit den anderen nichtgebogenen Röhrchen. Wie man sieht, waren die relativen Effekte bei den gebogenen Röhrchen viereinhalbmal so groß wie bei den nichtgebogenen. Der Einfluß der Konvektion auf die Konzentrationsverschiebungen war also ganz überraschend groß.

Die nichtgebogenen Röhrchen waren bei Zimmertemperatur elektrolysiert worden. Ihre Länge betrug wie die der gebogenen Röhrchen 50 cm.

f) Versuche mit Ba-, Li- und Ca-Amalgamen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt und zeigen, daß in verdünntem Li-

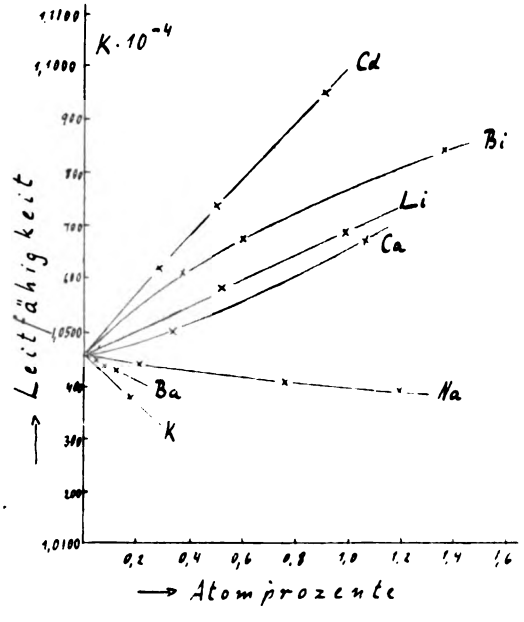


Fig. 5.

und verdünntem Ca-Amalgam das Lithium und das Kalzium im entgegengesetzten Sinn wie Kalium und Natrium wanderten, hingegen das Barium in dem gleichen Sinne. Der Zusatz der beiden erstgenannten Metalle erhöhte die Leitfähigkeit des Quecksilbers, der des letztgenannten erniedrigte sie. Das entsprach vollkommen den Forderungen der Amerikaner. Es fragte sich nun, ob sich deren Annahmen auch in quantitativer Hinsicht bestätigten. Um dies zu übersehen, waren erstens zum Zweck des besseren Vergleichs in den beiden letzten Spalten der Tabelle 7 die Konzentrationen in Atomprozent (Atome Fremdmetall auf 100 Atome Quecksilber) umzurechnen und zweitens in der Fig. 5 [1]) die Leitfähigkeiten der verschiedenen verdünnten Amalgame bei 18^0 in ihrer Abhängigkeit von der im Quecksilber gelösten Menge Fremdmetall wiederzugeben. Das Barium verminderte die Leitfähigkeit des Quecksilbers in viel stärkerem Maße als das Natrium, obgleich bei Natrium der relative Effekt der Stromüberführung etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen Konzentration war gegenüber einem relativen Effekt von nur $^3/_{10}$ der Konzentration bei Barium. Aber auch innerhalb der Homologen des Natriums ließen sich keine einfachen Beziehungen der Stromüberführungen zu den Leitfähigkeitsverminderungen herstellen. Wohl war bei Kalium der Effekt größer als bei Natrium (nach den Versuchen der Amerikaner) in Übereinstimmung mit der größeren Leitfähigkeitsverminderung beim Kalium gegenüber dem Natrium. Aber beim Lithium war die Leitfähigkeitserhöhung viel größer als die Leitfähigkeitsverminderung beim Natrium; trotzdem war der relative Effekt bei der Überführung nur etwa $^1/_{10}$ der Konzentration gegenüber $^4/_{10}$ beim Natrium. Die quantitativen Betrachtungen konnten natürlich nur unter der Voraussetzung angestellt werden, daß der Maximaleffekt unter für die Rückdiffusion gleichen Verhältnissen erreicht worden war. Der Diffusionskoeffizient der Alkali- und Erdalkalimetalle in Quecksilber ist nach den Messungen von v. Wogau [2]) annähernd derselbe, so daß hier eine Erschwerung der vergleichenden Betrachtung durch verschieden starke Rückdiffusion ausschied. — Die Annahmen der amerikanischen Forscher scheinen also die quantitativen Beziehungen nicht wiederzugeben.

Es muß noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß in Na-Amalgam von der Konzentration 0,935 g Na auf 100 g Hg = 7,55 Atome Na auf 100 Atome Amalgam, bei dem neue Zusätze von Natrium schon längst wieder eine Erhöhung der Amalgamleitfähigkeit gaben, das Natrium trotzdem noch zur Anode wanderte, und zwar, wie die Versuche über die Abhängigkeit der relativen Effekte von der Konzentration zeigten, in demselben starken Maße wie bei den Konzentrationen, bei denen die Leitfähigkeit durch Zusätze von Natrium verringert wurde, so daß hier keine einfache,

[1]) Fig. 5 ist aus Guertler: „Lehrbuch der Metallographie" entnommen; es wird dort auf Messungen von Fenninger Bezug genommen, ohne daß jedoch eine Literaturangabe gemacht ist.

[2]) Siehe Landolt-Börnstein: Tabellen S. 249.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Nr.	Inhalt	Anode		Mittelstück		Kathode	Mittelwert	Effekt	Relativer Effekt	Elektrolysierdauer in Stunden	Stromdichte in A/mm²	Mittelwert	Relativer Effekt
		Konzentration in g pro 100 g Hg										in Atomprozent	
15_4	Na–Hg	0,3648	0,3476	0,3318	0,3164	0,3011	0,3324	0,0637	0,140	2128	0,454	2,890	1,221
16_4	Na–Hg	0,3622	0,3476	0,3309	0,3150	0,3046	0,3321	0,0576	0,144	2153	0,400	2,896	1,256
1	Ba–Hg	0,3508	0,3492	0,3481	0,3481	0,3473	0,3487	Blinde Versuche				0,5092	—
2	Ba–Hg	0,3518	0,3493	0,3494	0,3485	0,3498	0,3498					0,5108	—
3	Ba–Hg	0,3666	0,3535	0,3462	0,3408	0,3354	0,3485	0,0312	0,077	1845	0,404	0,5089	0,112
4	Ba–Hg	0,3602	0,3520	0,3471	0,3433	0,3397	0,3484	0,0205	0,064	1873	0,322	0,5087	0,093
5	Li–Hg	0,04393	0,04386	0,04396	0,04395	0,04396	0,04393	Blinder Versuch				1,2698	—
6	Li–Hg	0,04335	0,04365	0,04386	0,04398	0,04435	0,04384	− 0,00100	− 0,0030	1775	0,338	1,2672	− 0,0867
7	Li–Hg	0,04309	0,04333	0,04370	0,04408	0,04480	0,04382	− 0,00171	− 0,0046	1723	0,368	1,2666	− 0,1330
8	Ca–Hg	0,2510	0,2466	0,2477	0,2482	0,2482	0,2483	Blinder Versuch				1,243	—
9	Ca–Hg	0,2431	0,2459	0,2474	0,2511	0,2537	0,2483	− 0,0106	− 0,026	1435	0,405	1,243	− 0,130
10	Ca–Hg	0,2426	0,2464	0,2480	0,2520	0,2545	0,2487	− 0,0119	− 0,030	1459	0,393	1,245	− 0,150

NB. Röhrchen Nr. 15_4 und 16_4 sind aus der Tabelle 4 entnommen und zum Vergleich mit den anderen Amalgamen hier angegeben. Alle in Tabelle 7 angegebenen Röhrchen sind bei 75° elektrolysiert worden.

eindeutige Beziehung mehr zwischen Leitfähigkeit und elektrolytischer Überführung bestand.

Die Ansicht Skaupys über die Ausnahmestellung der Alkaliamalgame bei der elektrolytischen Überführung ging dahin, daß die positiven Hg-Ionen zur Kathode strebten und die Anreicherung des Alkalimetalls an der Anode nur infolge seiner zu geringen Wanderungsgeschwindigkeit zustande käme.

Der Grund für die Ausnahmestellung könnte auch darin zu suchen sein, daß die Alkalimetalle sich mit Hg unter Bildung sehr stabiler Verbindungen vereinigten, und man es infolgedessen bei diesen verdünnten Amalgamen eher mit einem System: [Alkali Hg]-[Hg] als mit einem System: [Alkali]-[Hg] zu tun hätte. Die Verbindung würde natürlich ein anderes Verhalten gegenüber elektrischen Einflüssen zeigen als das im Hg ohne Verbindungsbildung aufgelöste Alkalimetall, so daß auch die elektrolytische Überführung anders verlaufen müßte als es der allgemeinen Regel entspräche.

Le Blanc und Kinsky hatten bei ihren Versuchen mit Ba-Amalgam keine Konzentrationsverschiebung des Bariums im Quecksilber feststellen können, trotzdem 2 Monate lang ein Strom von 1,5 A durch die Röhrchen geleitet worden war. Dieses Ergebnis steht scheinbar im Widerspruch mit dem von uns erhaltenen. Geht man jedoch die früheren Versuche genau durch, so erkennt man, daß nach unseren jetzigen Erfahrungen bei den damals gewählten Versuchsbedingungen kein wahrnehmbarer Effekt zustande kommen konnte. Der Bereich, in dem man meßbare Unterschiede erzielen kann, ist überhaupt recht schmal.

g) Thermoelektrische und rein thermische Versuche.

Es ist hier noch über eine Ansicht zu diskutieren, die die Ursache der Konzentrationsverschiebungen nicht in irgendwelchen Leitfähigkeitsverschiedenheiten oder in einer durch Dissoziation bedingten rein elektrolytischen Überführung sieht, sondern die Erscheinung aus thermoelektrischen Ursachen erklären will. Der Gedankengang ist etwa folgender:

Die Zu- und die Ableitung zum flüssigen Leiter besteht aus Platin. Man hat also gewissermaßen zwei Lötstellen aus verschiedenem Material. Würde man diese Platindrähte miteinander verbinden und die beiden Lötstellen einer Temperaturdifferenz aussetzen, so erhielte man einen Thermostrom. Umgekehrt muß ein in den Kreis geschickter Strom eine Temperaturverschiedenheit der beiden Lötstellen zur Folge haben. Zu den verschiedenen Temperaturen müssen nun aus thermodynamischen Überlegungen heraus im Gleichgewicht verschiedene Konzentrationen des gelösten Metalls gehören. Durch diese Überlegungen würden sich also die durch den Strom hervorgerufenen Konzentrationsverschiebungen erklären.

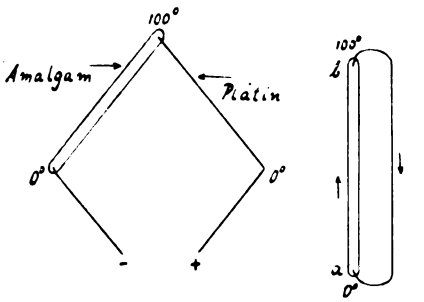


Fig. 6.

Zur Unterstützung dieser Ansicht war zunächst die bejahende Beantwortung der folgenden zwei Fragen notwendig:

1. Bestehen rein qualitativ die gemachten Voraussetzungen? (Vorhandensein der Thermokraft zwischen Amalgam und Platin bei Temperatur-

Digitized by Google

differenz, Konzentrationsverschiebung durch Temperaturgefälle.)

2. Würden bei Bejahung von Frage 1 die thermoelektrischen Kräfte das System in der beobachteten Richtung ändern?

Bei der Messung der Thermokräfte der einzelnen Amalgame wurde stets technisches Platin verwendet. Alle Messungen gaben bei einer Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen von ca. 100° eine Thermokraft in dem Sinne, wie sie in der Fig. 6 gezeichnet ist. Der positive Thermostrom lief im Quecksilber oder Amalgam von der kalten zur heißen, im Platin von der heißen zur kalten Lötstelle. Die folgenden Zahlen geben die Thermokraft bei der Temperaturdifferenz 0° bis 100° der beiden Lötstellen an. Die Konzentrationen der Amalgame sind wieder in Gewichtsprozent angegeben.

Reines Hg:	e = 0,00045 V
Na-Amalgam (0,155 %):	e = 0,00057 „
Na-Amalgam (0,345 %):	e = 0,00065 „
Na-Amalgam (0,55 %):	e = 0,00068 „
Reines Hg:	e = 0,00046 „
Li-Amalgam (0,0438 %):	e = 0,00054 „
Ba-Amalgam (0,348 %):	e = 0,00056 „
Reines Hg:	e = 0,00042 „
Ca-Amalgam (0,248 %):	e = 0,00052 „

Die beiden letzten Versuche wurden 3 Monate später als die übrigen gemacht. In allen Fällen sieht man ein Ansteigen der Thermokraft durch Zugabe von Alkali oder Erdalkalimetall.

Die rein thermischen Versuche über eine Konzentrationsverschiebung durch Temperaturgefälle wurden zuerst in der Weise dargestellt, daß ein 50 cm langes, gerades, horizontal gelegtes, mit Na-Amalgam gefülltes Röhrchen (3 mm innere Weite) in der Mitte mit einem 15 cm langen elektrischen Ofen erhitzt und an beiden Seiten mit 13 cm langen, mit Wasser gefüllten Röhren gekühlt wurde. Zwischen den Kühlern und dem Ofen war ein Zwischenraum von je 4 cm. Beim ersten Versuch war die Temperatur in der Mitte des Ofens 190°, beim zweiten 330°. Beide Röhrchen zeigten, nachdem sie eine Woche lang dem Temperaturgefälle ausgesetzt waren, keine Konzentrationsverschiebungen. Die folgenden Zahlen geben die bei diesen Versuchen erhaltenen Konzentrationen des Natriums im Amalgam (g Natrium pro 100 g Quecksilber) in den gewohnten fünf Abschnitten an:

0,5560	0,5566	0,5562	0,5569	0,5564	Prüfung auf Homogenität des Amalgams.
0,5565	0,5559	0,5559	0,5555	0,5556	
0,5516	0,5563	0,5558	0,5551	0,5554	

Es lag der Gedanke nahe, daß bei der beschriebenen Versuchsanordnung eine vielleicht sich bildende Konzentrationsverschiebung sofort durch Konvektion rückgängig gemacht worden wäre. Deshalb wurden bei den neuen Versuchen die Röhrchen vertikal gestellt, oben auf 330° erhitzt und unten gekühlt; dann konnte das durch die Erwärmung spezifisch leichter werdende Amalgam nicht das Bestreben haben, nach unten zu sinken. Die Röhrchen waren hier 30 cm lang und hatten eine innere Weite von 4 mm. Der innerhalb des Ofens befindliche Teil des Röhrchens war 14 cm lang, der Kühler war wieder 13 cm lang und stand 3 cm vom Ofen ab. Diese Versuche gaben einen Effekt, der zwar qualitativ, aber nicht quantitativ reproduzierbar war. Die Röhrchen wurden 2 bis 3 Wochen dem Temperaturgefälle ausgesetzt, das Na-Amalgam war 0,3 %ig.

330°				15°
0,3195	0,3250	0,3354	0,3411	0,3326
0,3177	0,3229	0,3274	0,3373	0,3421
0,3287	0,3277	0,3281	0,3287	0,3306

Der letzte, hier nicht angeführte Versuch gab keinen Effekt. Die Unregelmäßigkeit in der Größe der Effekte schien darin zu liegen, daß die Rückdiffusion bei der hohen Temperatur sehr stark war. Arbeitete man einmal nicht geschickt, kühlte nicht rasch genug und vorsichtig ab, so war es leicht möglich, daß sich die vorhandenen Konzentrationsverschiedenheiten rasch wieder ausglichen.

Der Sinn dieser Konzentrationsverschiebung stand aber in Widerspruch mit dem eingangs erwähnten Erklärungsversuch. Nach den thermoelektrischen Versuchsergebnissen müßte ein positiver elektrischer Strom die Eintrittsstelle zum Amalgam *a* erwärmen und die Austrittsstelle *b* abkühlen. Dann müßte beim Na-Amalgam die Konzentration an Natrium bei *a* geringer werden und bei *b* größer. Das Umgekehrte war aber der Fall. Der thermoelektrische Erklärungsversuch hätte außerdem noch die Schwierigkeit zu überwinden, daß bei allen untersuchten Amalgamen die Thermokraft stärker gefunden wurde als beim Quecksilber, während doch die elektrolytische Überführung in verschiedenem Sinne bei den einzelnen Amalgamen verlief. Weiterhin ist zu beachten, daß die Reihe der nach dem Wanderungssinn geordneten Metalle (s. Seite 396) auch nicht einmal einen Parallelismus mit der thermoelektrischen Spannungsreihe zeigt. Und zuletzt darf nicht vergessen werden, daß die Elektrolysierversuche in Wasserthermostaten ausgeführt wurden, so daß, wenn auch möglicherweise kleine lokale Temperaturunterschiede im Amalgam auftraten, doch nie annähernd ein solches Gefälle wie bei den thermischen Versuchen hätte auftreten können.

IV. Zusammenfassung.

1. Die mit verdünntem Na-Amalgam bei Stromdurchgang angestellten Versuche hatten folgende Ergebnisse:

a) Das Natrium reicherte sich in verdünnten Amalgamen stets an der Anode an.

b) Die relativen Effekte, d. h. die Unterschiede zwischen den Konzentrationen der beiden Elektroden (Effekte) dividiert durch die angewandte Strom-

Digitized by Google

dichte nahmen mit steigender Temperatur langsam ab. Untersuchtes Intervall: 25° bis 75° C.

c) Die relativen Effekte strebten einem Grenzwert zu, der in etwa 2000 Stunden erreicht wurde. Versuchstemperaturen: 25° und 75°.

d) Bei verschiedenen Temperaturen herrschten ähnliche Abhängigkeitsverhältnisse der Effekte von der Stromdichte.

e) Die relativen Effekte waren proportional den ursprünglichen Konzentrationen.

f) Gebogene Röhrchen zeigten einen viermal so starken relativen Effekt wie nicht gebogene.

2. In verdünntem Ba-Amalgam fand eine Anreicherung des Bariums an der Anode statt, bei verdünnten Lithium- und Kalziumamalgamen eine solche des Lithiums und des Kalziums an der Kathode.

3. Die Ursache der Konzentrationsverschiebungen ließ sich nicht auf thermoelektrische Erscheinungen zurückführen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 4. April 1929.)

WEITERE BEOBACHTUNGEN ÜBER DIE FORM ELEKTROLYTISCH ABGESCHIEDENER METALLE.

Von *F. Foerster* und *K. Klemm*.

(Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben F. Foerster und J. Fischer[1]) Beobachtungen über eigenartige Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinns aus sauren Stannosalzlösungen mitgeteilt. Aus schwefelsaurer Stannosulfatlösung wird das Zinn vom Strome in lockerer Form als nadliger, zur Anode hinüberstrebender Niederschlag abgeschieden. Wird der Lösung aber das rohe Sulfonierungsprodukt von Kresol oder anderen aromatischen Verbindungen zugefügt, vor allem rohe Kresolsulfonsäure, so wird das Zinn glatt in der Ebene der Kathode abgeschieden in dichter, festhaftender und zugleich gröber oder feiner kristallisierter Form. Dabei zeigte sich des weiteren, daß, wenn die Kathodenoberfläche schon aus Zinn bestand, und dieses hier eine bestimmte Kristallanordnung bereits besaß, wie etwa die aus geschmolzenem Zinn auf Weißblech entstandene Zinnschicht, das abgeschiedene Zinn sich in der Kristallanordnung der Unterlage abschied und diese Anordnung auch beibehalten konnte, wenn dickere Zinnschichten in längerer Elektrolyse abgeschieden wurden. Fehlte aber solche offensichtliche Kristallanordnung, wie z. B. am gewalzten Zinn oder auf anderen gewalzten Kathodenmetallen, so war der Zinn-Niederschlag gleichmäßig fein kristallin ohne besondere Anordnung in der Zusammenlagerung der sich abscheidenden Kristallite. In diese ungeordnete Form konnte auch ein anfangs auf Weißblech entstandener, geordneter Zinn-Niederschlag übergehen, wenn die Stromdichte gewisse Grenzen über- oder die Stannokonzentration unterschritt, oder auch bei längerer Fortsetzung der gleichen Elektrolyse. Der Kürze wegen soll die einer gegebenen Kristallanordnung folgende Abscheidungsweise, also die geordnete, als die a-Form, die feinkristalline, ungeordnete, als die b-Form bezeichnet werden.

Wie man sieht, handelt es sich bei diesen Beobachtungen um zwei Dinge: einmal um die Einebnung der elektrolytischen Zinnabscheidung aus Stannosulfatlösung zu dichten, fest zusammenhängenden Niederschlägen, und ferner um die Beeinflussung der Art, in der die in die Kathodenebene hineingezwungenen Zinnkriställchen sich untereinander anordnen. Die Einebnung wird durch die Gegenwart der rohen Kresolsulfonsäure veranlaßt, die Anordnung der infolge dieser Einwirkung in der Kathodenebene abgeschiedenen Zinnkristallite aber durch die Kristallstruktur der Unterlage und die bekannten, das Kristallkorn elektrolytischer Metallniederschläge beeinflussenden Momente.

Wie schon damals kurz mitgeteilt wurde, sind diese Erscheinungen nicht auf das Zinn beschränkt, sondern lassen sich auch bei anderen Metallen beobachten, sofern diese einerseits zu nadliger, lockerer Abscheidung neigen, andererseits als Kathoden mit deutlich entwickelter Kristallanordnung angewandt werden können. Als ein Metall, für das die letztere Forderung leicht zu erreichen ist, erwies sich das Cadmium.

F. Mylius und R. Funk[1]) haben schon vor längerer Zeit gefunden, daß Cadmium aus seiner angesäuerten Sulfatlösung in schön silberweißer, kristalliner Form als dichter Niederschlag auf der Kathode erhalten werden kann, daß es aber verhältnismäßig stark dazu neigt, ästelig auszuwachsen. Auch besteht bei ihm, gleich wie bei Zink, die Gefahr der Bildung schwammförmiger Abscheidung, die, wenn sie örtlich einmal an einer Stelle der Kathode hervorgetreten ist, leicht die ganze Kathode überzieht. Noch stärker als in der sauren Lösung zeigt das Cadmium in ammoniakalischer Lösung die Neigung zur Bildung nadeliger Abscheidung, eine Erscheinung, die Th. Richards und G. N. Lewis[2]) benutzten, um fein verteiltes Cadmium elektrolytisch zu erzeugen.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 525 (1926).

[1]) Ztschr. anorgan. Chem. **13**, 157 (1896).

[2]) Ztschr. physikal. Chem. **28**, 3 (1899).

Digitized by Google

Die Ähnlichkeit der Abscheidungsform des Zinns und des Cadmiums, zumal wenn letzteres Metall aus ammoniakalischer Lösung vom Strome niedergeschlagen wird, trat schon bei den Untersuchungen von V. Kohlschütter und A. Good[1]) zutage; dabei zeigten sich aber hinsichtlich der Art, wie die nadlige Abscheidung fortwächst und sich ausbreitet, erhebliche Unterschiede zwischen beiden Metallen, insofern das Zinn besonders dazu neigt, einzelne spießige Kristallnadeln von der Kathode auszusenden, beim Cadmium aber mehr die Neigung besteht, ein Haufwerk kürzerer, feiner Nädelchen zu bilden. Diesem Umstande entspricht es, daß aus saurer Stannosulfatlösung die Zinnabscheidung stets nur zu mehr oder weniger lockeren, sehr bald nadlig auswachsenden kathodischen Niederschlägen führt, für saure Cadmiumlösungen aber leicht die Bedingungen zu finden sind, unter denen auch etwas dickere Abscheidungen in fester, völlig ebener Form zu erhalten sind.

Angesichts dieses Unterschiedes war für die Cadmiumabscheidung aus saurer Lösung keine so weitgehende Änderung der Abscheidungsform durch einen Zusatz von Kresolsulfonsäure zu erwarten, wie es für die Zinnabscheidung durch die Unterdrückung des nadligen Auswachsens hervorgetreten war. Eher erschienen ähnliche Einwirkungen wie beim Zinn in der ammoniakalischen Cadmiumlösung möglich. Andererseits konnte beim Cadmium auch ohne den Zusatz von Kresolsulfonsäure mit einem Weiterwachsen einer auf der Kathodenoberfläche gegebenen Kristallanordnung gerechnet werden. Unter diesen Gesichtspunkten wurden die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen vorgenommen, um weiteren Einblick in die Art der Wirksamkeit von Zusätzen, besonders von Kresolsulfonsäure, auf die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle zu gewinnen.

2. Die Versuchsausführung.

Als Ausgangsmaterial diente das in Form von Stängelchen aus dem Handel bezogene, reinste Cadmium; nach der Analyse enthielt es außer Spuren von Eisen und Zink 0,099% Pb und 0,026% Cu. Für die geplanten Versuche kam es in erster Linie darauf an, daraus ebene Cadmiumelektroden von deutlich mit bloßem Auge erkennbaren Kristallflächen herzustellen. Am einfachsten gelingt dies, wenn man das Metall in einem blanken Eisentiegel oder einem Graphittiegel einschmilzt und in eine geheizte flache Form aus Acheson-Graphit zu rechteckigen Platten gießt. Läßt man es hier langsam erkalten und beseitigt den Oxydanflug mit verdünnter Säure, so zeigen die gewonnenen Cadmiumplatten schöne, regelmäßig verteilte Kristallflächen. Hierbei ist es zur Vermeidung störender Lunkerbildung erforderlich, mit der Dicke der Platten nicht unter 3 mm herabzugehen. Da sie andererseits die Größe von 3×5 cm zweckmäßig nicht unterschreiten sollten, war für größere Versuchsreihen ein recht erheblicher Aufwand von Cadmium erforderlich.

Um hieran zu sparen, wurden auch Elektroden hergestellt durch galvanische Vercadmiung von Eisenblechen. Als geeignet hierfür erwies sich als Elektrolyt eine Lösung, die auf 100 ccm 18 g wasserfreies Cadmiumsulfat, 4 g Schwefelsäure und 8 g der in der unten zu beschreibenden Art hergestellten Kresolsulfonsäure enthielt. Aus ihr wurde mit 0,015 A/cm² eine halbe Stunde lang auf vorher blankgebeizten, dünnen Eisenblechen Cadmium in dichter, feinkristalliner Form niedergeschlagen. Die so vorbereiteten Bleche wurden dann in einem Luftbade rasch auf eine Temperatur erhitzt, die wenige Grade über dem Schmelzpunkte des Cadmiums lag, und dann während einer Stunde darin auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Durch kurzes Waschen mit Säure wurde die entstandene Oxydhaut entfernt. Nun hatten die Bleche eine ähnlich großflächige Kristallstruktur wie die gegossenen Platten.

Diese vercadmiumten Eisenbleche zeigten aber bei der Cadmiumabscheidung aus saurer Lösung die Eigenschaft, daß sich stellenweise Wasserstoffbläschen an ihnen abschieden und die ungestörte Anlagerung des Cadmiums an die gegebenen Kristallflächen empfindlich beeinträchtigten. Besonders stark war diese Erscheinung, wenn bei der Vercadmiung der Zusatz der Kresolsulfonsäure unterblieb und dadurch das Kristallkorn des Cadmiumniederschlages etwas gröber ausfiel. Die mikroskopische Betrachtung zeigte dann kleine Löcher in der Cadmiumoberfläche, an denen offenbar die Eisenunterlage unbedeckt war. In ammoniakalischer Lösung war aber eine Wasserstoffentwicklung nicht zu bemerken. Daher wurden für die endgültigen Versuche die vercadmiumten Eisenbleche nur in den ammoniakalischen Lösungen, in den sauren Lösungen aber die gegossenen Platten verwendet.

Die früher für die elektrolytische Zinnabscheidung benutzte Kresolsulfonsäure wurde durch Vermischen von 1 Mol reinsten m-Kresols des Handels mit 1 Mol konzentrierter Schwefelsäure und etwa einstündiges Erhitzen der Mischung auf 100 bis 110° dargestellt. Das in Wasser glatt lösliche Produkt ist aber nicht eine reine Kresolsulfonsäure, sondern enthält noch unverändertes m-Kresol, dessen Gegenwart durch Wasserdampfdestillation der Lösung nachgewiesen werden kann; daneben treten kleine Mengen beim Ausäthern der Lösung in den Äther übergehende Kondensationsprodukte auf, über deren Natur nichts Näheres anzugeben ist. Beim Verdampfen des Äthers bleiben sie als harzartig erscheinende Masse zurück und gehen beim Lösen der Kresolsulfonsäure in Wasser mit dieser, sei es in kolloide, sei es in echte Lösung

[1]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 277 (1927).

Digitized by Google

über. Als hochmolekulare Stoffe haben sie sich für die Beeinflussung der Metallabscheidung durch die rohe Kresolsulfonsäure als wesentlich herausgestellt.

Wird nämlich eine Cadmiumsulfatlösung in etwa äquivalenten Konzentrationen wie die für die Stannosulfatlösung benutzten mit Schwefelsäure und der nach der erwähnten Vorschrift bereiteten Kresolsulfonsäure hergestellt und aus ihr Cadmium auf einer gut kristallinen Kathode abgeschieden, so wächst es nicht nur nicht an diesen Kristallen fort, sondern scheidet sich als dunkelgrauer Schwamm sofort über die ganze Kathode aus. Benutzt man aber als Elektrolyten eine ammoniakalische Cadmiumlösung und versetzt diese mit einer aus der Kresolsulfonsäure hergestellten Lösung ihres Ammoniumsalzes, so ist zwar zunächst der daraus erzielbare Cadmiumniederschlag auch von lockerer bis schwammiger Beschaffenheit. Nachdem aber etwa 100 cm^3 des Elektrolyten mit 1 Ah für diese Elektrolyse benutzt waren und dann eine neue Kathode mit schön kristallisierter Oberfläche angewandt wurde, wuchs das Cadmium als prächtig silberglänzender Niederschlag in der Kristallstruktur der Unterlage weiter, und zwar auch bei länger fortgesetzter Elektrolyse. In der schwefelsauren Lösung konnte Gleiches nicht erreicht werden; jedoch wurde auch hier nach längerer Benutzung des gleichen Elektrolyten beobachtet, daß der Cadmiumniederschlag gröber im Kristallkorn wurde und fester auf der Unterlage haftete.

Daraus folgt, daß die rohe Kresolsulfonsäure einen Stoff enthält, der die Kristallisation des vom Strome auf der Kathode abgeschiedenen Cadmiums stört und dabei in ammoniakalischer Lösung viel rascher verschwindet als in saurer.

Es war zu vermuten, daß die harzigen Kondensationsprodukte, die sich bei der Sulfonierung eines reinen Kresols bilden, die Stoffe sind, die die Form der elektrolytisch bei Gegenwart von Kresolsulfonsäure abgeschiedenen Metalle entscheidend beeinflussen, das Zinn günstig, das Cadmium aber ungünstig. Daß nicht etwa die neben der Kresolsulfonsäure unverbraucht verbleibenden Reste des Kresols den störenden Einfluß auf die Cadmiumabscheidung bedingen, wurde durch folgenden Versuch erhärtet: 100 cm^3 einer Lösung von 18,3 g Cadmiumsulfat, 4 g Schwefelsäure und 8 g der frischen Kresolsulfonsäure wurden mit Wasserdampf behandelt, bis kein freies Kresol im Destillat mehr nachweisbar war. Diese Lösung gab bei der Elektrolyse mit 0,01 A/cm^2 schwammige Cadmiumabscheidung. Wurde die gleiche Ausgangslösung aber zunächst ausgeäthert und dann nur bis zum Austreiben des aufgenommenen Äthers erhitzt, so ergab sie bei sonst gleichen Bedingungen wie vorher schön silberhelles Cadmium, das in der Kristallanordnung der Unterlage weiterwuchs. Im ersteren Falle waren das überschüssige Kresol, aber nicht die harzigen Bestandteile, im letzteren Falle aber diese und nur wenig vom freien Kresol entfernt worden.

In einfacher Weise lassen sich die harzigen Nebenbestandteile der Lösung entziehen, wenn 100 cm^3 des Elektrolyten auf 8 g Kresolsulfonsäure mit 0,4 g Tierkohle $^1/_2$ Stunde gekocht werden. Jetzt gibt sie auch bei höherer Stromdichte, z. B. 0,04 A/cm^2, sofort glänzende Fortführung der Kristallisation der Unterlage, die auch bei Erneuerung der Kathoden sich nicht mehr ändert. Wie eine Wasserdampfdestillation solcher Lösung zeigte, sind aus ihr auch Anteile des freien Kresols entfernt, aber keine Kresolsulfonsäure. Benutzt man geringere Mengen Tierkohle, z. B. 0,2 g, auf den gleichen Elektrolyten, so ist die günstige Wirkung auf die Form des niedergeschlagenen Cadmiums zwar auch sehr deutlich erkennbar, aber bei höherer Stromdichte sind die Niederschläge auf der zuerst benutzten Kathode noch feinkörnig und dicht und schließen sich erst nach mehrfacher Erneuerung der Kathode deren Kristallstruktur gut an. Man hat es danach in der Hand, je nach der Intensität der Behandlung mit Tierkohle aus den mit Kresolsulfonsäure versetzten Cadmiumlösungen alle Abstufungen des Cadmiumniederschlages zu erhalten von der silberhellen, fest der großkristallinen Unterlage sich anschmiegenden Form bis zum dunkelgrauen, lose haftenden Schwamm.

Für die folgenden Versuche wurden die sauren Cadmiumlösungen stets in der Weise vorbehandelt, daß 100 cm^3 von ihnen auf je 8 g Kresolsulfonsäure mit 0,4 g Tierkohle $^1/_2$ Stunde gekocht wurden.

Im übrigen wurde für die Elektrolyse dieser sauren Lösungen so verfahren, daß sie in kleinen rechteckigen Glaströgen ausgeführt wurde, die 7,5 cm lang, 4,5 cm breit und 7,0 cm hoch waren. An deren Schmalseiten wurden die Elektroden gut angelegt, während zwischen ihnen ein Rührer mittels Elektromotor in langsamer Bewegung gehalten wurde. Die Elektroden waren für saure Elektrolyte, wie erwähnt, gegossene Platten; sie wurden so gegossen, daß ihre Fläche 3×5 cm^2 groß war und an einer Schmalseite in einen 0,8 cm breiten und 3 cm langen Schaft überging, der, rechtwinklig umgebogen und auf dem Rande der Zelle aufliegend, die Lage der Elektrode dicht an der Zellenwand sicherte und an seinem Ende eine zur Stromzuleitung dienende Schlitzklemme trug. Die Anode wurde zwecks Zurückhaltung des Anodenschlammes mit reinstem Pergamentpapier umhüllt. Zur Freilegung der Kristallstruktur wurden die Kathoden mit verdünnter, 2-n-Schwefelsäure angeätzt, der einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zugesetzt wurden, um die Zeit des Anätzens abzukürzen. Da schon Spuren von Salpetersäure die Bildung des Cadmiumschwamms sehr begünstigen, war sorgfältigstes Nachwaschen der angeätzten Kathoden von besonderer Wichtigkeit.

Digitized by Google

Während es für die Versuche in saurer Lösung genügte, die Gefäße locker mit Glasplättchen abzudecken, um auch bei längerer Versuchsdauer den Elektrolyten vor zufälligen äußeren Verunreinigungen zu schützen, verlangte die Elektrolyse der ammoniakalischen Lösung einen dichteren Abschluß der Zelle, da sonst durch Abdunsten von Ammoniak unkontrollierbare Veränderungen in der Zusammensetzung der Lösung eintreten können. Deshalb wurde hier die Zelle mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt; zur Durchführung der Elektroden und eines zur Führung des Rührers dienenden, in den Elektrolyten tauchenden Glasrohres waren Öffnungen in die Glasplatte eingeschliffen. Wenn dadurch auch der Abschluß der Lösung kein vollkommener war, so genügte er doch dem beabsichtigten Zwecke. Ferner mußte in der ammoniakalischen Lösung die Pergamentpapierhülle der Anoden vermieden werden, da hier auch das reinste Pergamentpapier angegriffen wird. Zur Zurückhaltung des Anodenschlammes wurde daher hier eine dünne Platte aus der porösen Pukallschen Masse in einiger Entfernung vor der Anode angebracht. Solche Platten lassen sich leicht bearbeiten und so gestalten, daß sie sich mit ihren Rändern den Zellenwänden etwa anpassen. Noch sicherer gelingt die Fernhaltung des Anodenschlammes von der Kathode, wenn die Anode in eine kleine zylindrische Tonzelle aus Pukallscher Masse eingesetzt wird. Wie oben erwähnt, konnten in der ammoniakalischen Lösung auch die vercadmiumten Eisenbleche nach der beschriebenen Vorbereitung als Kathoden angewandt werden.

Die Elektrolysen wurden zwecks Vergleichbarkeit der Ergebnisse tunlich mit immer der gleichen Strommenge durchgeführt; um die Ergebnisse auch an die früher bei der Zinnabscheidung erhaltenen anzuschließen, wurde, wie es dort meist geschah, die Strommenge von etwa 0,03 Ah auf 1 cm^2 gewählt, d. h. da die Kathoden 3×5 cm^2 groß waren, wurde das Cadmium mit 0,5 Ah abgeschieden. Da auch in der sauren Lösung in weiten Grenzen wechselnde Stromdichten nahezu die theoretische Stromausbeute an Cadmium geben, wird von der genannten Strommenge fast 1,05 g Cadmium, d. h. 0,07 g/cm^2 abgeschieden.

3. Die bei der Elektrolyse von Cadmiumlösungen erhaltenen Ergebnisse.

a) Cadmiumabscheidung aus saurer Sulfatlösung.

Da die Zinnabscheidung aus Stannosulfat in sehr schöner Form schon bei der verhältnismäßig kleinen Stannokonzentration von 0,25-molar und

Übersicht 1.

Bedingungen der Elektrolyse	Versuch Nr.	4 g H_2SO_4 in 100 cm^3	Versuch Nr.	4 g H_2SO_4 8 g Kresolsulfonsäure in 100 cm^3
		I. Elektrolyt durch $CdSO_4$ 0,877-m; 18,3 g $CdSO_4$ in 100 cm^3.		
0,08 A/cm^2 0,5 Ah	1 a	Kathodenstruktur schlecht erhalten, überall Ansätze zu nadligem Auswachsen.	4 a	Kathodenstruktur meist erhalten, nur an den Rändern und an einzelnen Kristallflächen winzige Nädelchen.
0,04 A/cm^2 0,5 Ah	1	Kathodenstruktur im wesentlichen weitergeführt, stellenweises Auftreten ungeordneter Kristallbildung, keine Nädelchen.	4	Ungestörte Fortführung der Kathodenstruktur.
0,01 A/cm^2 0,5 Ah	2	Kathodenstruktur getrübt durch netzartige Überlagerung feinkörniger Kristalle; vereinzelt Beginn von Schwammbildung.	5	3/8 Ah lang ungestörte Fortführung der Kathodenstruktur; dann beginnende Schwammbildung.
0,0025 A/cm^2 0,03 Ah	3	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, noch schwammfrei.	6	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, am Schluß beginnende Schwammbildung.
		II. Elektrolyt durch $CdSO_4$ 0,088-m, 1,83 g $CdSO_4$ in 100 cm^3.		
0,04 A/cm^2 0,5 Ah	7	Kathodenstruktur fast durchweg durch feinkörnige, helle Kriställchen überwachsen.		
0,01 A/cm^2 0,5 Ah	8	Kristallstruktur anfangs gut fortgeführt, dann netzartig von feinen Kriställchen überlagert, an denen stellenweise starke Schwammbildung auftritt.	8 a	Kristallstruktur anfangs gut fortgeführt, dann durch feinkörnigen, matten Niederschlag fast verdeckt.
0,0025 A/cm^2 0,03 Ah	9	Sehr gute Fortführung der Kathodenstruktur, eben beginnende Schwammbildung.	9 a	Wie bei 9.

Digitized by Google

aus ziemlich schwach saurer, an Schwefelsäure 0,15-molarer, an Kresolsulfonsäure 0,16-molarer Lösung möglich ist, wurde zunächst eine dieser Zinnlösung äquivalente Cadmiumsulfatlösung untersucht. Es zeigte sich aber, daß damit auch nach der Reinigung mit Tierkohle ein festhaftender Cadmiumniederschlag nicht zu erzielen war. Als bei gleichbleibender Cadmiumsulfatkonzentration die Säurekonzentration gesteigert, die Lösung in bezug auf jede der angewandten Säuren etwa 0,4-molar gemacht wurde (4 g Schwefelsäure und 8 g Kresolsulfonsäure in 100 cm^3), konnten dichte, glänzende Cadmiumniederschläge erzielt werden, die sich durchaus der Kristallstruktur der Kathode anpaßten. Nach dieser Erfahrung wurde in der Folge mit der höheren Säurekonzentration gearbeitet. Für das Cadmiumsulfat wurden bei den folgenden Versuchsreihen die Konzentrationen 0,877- und 0,088-molar gewählt. Die mit solchen Lösungen erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Übersichten zusammengestellt und durch die beigefügten Figuren erläutert.

Diese Versuche und die den Versuchsnummern entsprechenden Figuren 1 bis 9 auf Figurentafel I, S. 417, lehren, daß sich das aus seiner sauren Sulfatlösung abgeschiedene Cadmium auch ohne besonderen Zusatz zunächst recht gut in eine von vornherein auf der Kathode gegebene Kristallstruktur einordnen kann. Wie schon beim Zinn beobachtet, besteht aber auch beim Cadmium die Neigung, sich der durch die Kathodenstruktur gewiesenen Kristallanordnung zu entziehen und in ungeordneter, dichter Anlagerung sich feinkörnig auf der Kathode abzulagern. Auch hier tritt diese Neigung um so stärker und im Verlaufe der Elektrolyse um so früher hervor, je größer die Stromdichte und je kleiner die Cadmiumkonzentration des Elektrolyten ist. Dabei zeigt sich, daß diese Einzelkriställchen bei den höchsten der angewandten Stromdichten einseitig nadlig auszuwachsen streben. Die Gegenwart gereinigter Kresolsulfonsäure ändert diese Erscheinungen insofern, als das nadlige Auswachsen einzelner Kriställchen über längere Zeit zurückgehalten werden kann als ohne diesen Zusatz.

In der Cadmiumsulfatlösung kommt aber zu den beiden Arten grober kristalliner, dichter Abscheidung noch die besondere Abscheidungsform des Cadmiumschwamms. Die Versuche lehren, daß er unmittelbar auf vorher schön glatt in der Struktur der Unterlage weitergewachsenen Cadmiumniederschlägen plötzlich an einzelnen kleinen Stellen erscheint, um dann bald die ganze Kathodenfläche zu überziehen. Sein Auftreten wird durch niedrige Stromdichte so stark begünstigt, daß bei 0,0025 A/cm^2 eine glatte Cadmiumabscheidung nicht länger als ca. 0,03 Ah möglich ist. Die Cadmiumkonzentration hat darauf nur geringen Einfluß, und auch die Gegenwart der Kresolsulfonsäure kann an dieser Störung nichts ändern, eher scheint sie sie ein wenig zu begünstigen.

Der Cadmiumschwamm ist mit dem bei der elektrolytischen Zinkabscheidung oft sehr störend hervortretenden Zinkschwamm wesensverwandt, dessen Natur trotz vieler darauf verwandten Arbeit noch nicht völlig klargestellt ist. Man weiß, daß seine Entstehung durch Gegenwart edlerer Metalle begünstigt wird. Die Vermutung, daß die kleinen Verunreinigungen der Cadmiumanoden an Kupfer oder Blei bei vorstehenden Versuchen die Schwammbildung begünstigt haben könnten, führte dazu, zunächst durch elektrolytische Übertragung weitgehend gereinigte Cadmiumanoden herzustellen und mit diesen einige Versuche zu wiederholen. Der Cadmiumschwamm trat aber auch dann ganz in der gleichen Art ein wie vorher. Daß überhaupt der Elektrolyt an sich das Auftreten der Schwammbildung nicht veranlaßte, ergab die Beobachtung, daß nach Auswechselung einer Kathode, auf der bei $D_k = 0{,}0025$ A/cm^2 reichliche Schwammbildung eingetreten war, gegen eine neue Kathode auf dieser zunächst wieder prächtig glänzende Fortführung der Struktur erzielt wurde, und die Schwammbildung erst nach etwa der gleichen Zeit eintrat wie vorher. Wären im Elektrolyten irgendwelche die Störung veranlassende Fremdstoffe vorhanden gewesen, so hätte die Schwammbildung auf der neuen Elektrode sofort einsetzen müssen. Ihre Ursache muß also wohl in irgendwelchen uns noch unbekannten Veränderungen an einzelnen Stellen der Elektrode gesucht werden, die zu ihrer Entstehung Zeit brauchen; je größer die Stromdichte ist, um so leichter können durch neu abgeschiedenes Metall solche Störungsstellen wieder beseitigt werden, bis im Verlaufe der Elektrolyse die Verteilung der Stromdichte über die Kathodenfläche sich immer ungleichmäßiger gestaltet und hier und da neue Störungsstellen ungehindert sich ausbilden können. Bemerkenswert ist, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Zeit bis zum Auftreten des Cadmiumschwamms erheblich wechseln kann: so konnte einmal mit einer ganz frisch bereiteten Lösung z. B. bei 0,0025 A/cm^2 glatte, blanke Fortführung des Cadmiums über 0,25 Ah erreicht werden, bevor Schwammbildung bemerkbar wurde, also bis dahin 8mal so viel Cadmium niedergeschlagen werden als bei Versuch 6. Eine weitere Verfolgung dieser Erscheinung wurde unterlassen, da sie zu weit vom eigentlichen Ziele dieser Untersuchung abgelenkt hätte.

b) Cadmiumabscheidung aus saurer Chloridlösung.

Die Neigung des Zinns zu nadligem Auswachsen ist, wie später noch näher zu erörtern sein wird, in der Stannochloridlösung so gesteigert, daß sie durch Zusätze von Kresolsulfonsäure, die in Stannosulfat glatte, blanke Zinnabscheidung veranlassen, kaum beeinträchtigt, geschweige denn unterdrückt werden kann. Angesichts dieses Tatbestandes hatte die Untersuchung der elektrolytischen Abscheidung

Digitized by Google

des Cadmiums aus seiner Chloridlösung erhöhtes Interesse.

Die Versuche wurden ganz entsprechend denen in der Sulfatlösung ausgeführt. Die Elektrolytkonzentration an Cadmiumchlorid war wieder 0,877-m bzw. 0,088-m (19,2 g $CdCl_2 . 2 H_2O$ entsprechend 16,1 g $CdCl_2$ in 100 cm³, bzw. 1,92 g $CdCl_2 . 2 H_2O$ in 100 cm³). Die Schwefelsäure wurde durch die äquivalente Menge Salzsäure (7,7 g konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 auf 100 cm³) ersetzt, während natürlich der Zusatz der Kresolsulfonsäure unverändert blieb, und die mit ihr versetzten Lösungen wieder $^1/_2$ Stunde mit 0,4 g Tierkohle ausgekocht wurden.

Ganz im Gegensatz zur salzsauren Stannolösung ist in der entsprechenden Cadmiumlösung, wenn deren Konzentration an $CdCl_2$ 0,877-m ist, die Neigung des Cadmiums, sich der Struktur der Unterlage dicht und glatt einzufügen, so groß, daß selbst bei 0,08 A/cm² nach 0,5 Ah kaum an den Rändern die ersten Anzeichen kleiner Nädelchen bemerkbar sind, und daß bei der kleinsten Stromdichte auch nach 0,5 Ah noch keine Schwammbildung bemerkbar ist. Die Fortführung der gegebenen Struktur ist bei allen untersuchten Stromdichten eine so vollkommene, daß der Zusatz der Kresolsulfonsäure daran nichts mehr ändern kann. Es genügt daher, von diesen Versuchen auf Figurentafel I die Abbildungen der bei der größten Stromdichte 0,08 A/cm² (Fig. 10 und 12) und der kleinsten Stromdichte 0,0025 A/cm² (Fig. 11 und 13) mit 0,5 Ah erhaltenen Niederschläge wiederzugeben; von ihnen wurden die den Fig. 10 und 11 entsprechenden Niederschläge ohne, die den Fig. 12 und 13 entsprechenden mit Kresolsulfonsäurezusatz erhalten. Eine gute Einordnung in die Struktur der Unterlage kann hier auch bei noch längerer Versuchsdauer erreicht werden. Versuche 14 und 15 wurden ohne bzw. mit Kresolsulfonsäure bei 0,01 A/cm² mit 1,5 Ah fortgesetzt; die Abbildungen Fig. 14 und 15 der Tafel I zeigen, daß der Niederschlag noch durchaus die Anordnung der Unterlage beibehält. Erst wenn eine 3 Ah entsprechende Cadmiummenge niedergeschlagen wurde, trat schließlich immer stärker ungeordnete Abscheidung in der b-Form auf und die Neigung zum nadligen Auswachsen der einzelnen Kristallite machte sich bemerkbar, so daß nun bei Versuch 16 (ohne Kresolsulfonsäure) an einzelnen Stellen, bei Versuch 17 (mit Kresolsulfonsäure) über die ganze Kathode hin winzige Nädelchen die ursprüngliche Struktur verdeckten, wie an Fig. 16 und 17 auf Tafel I zu sehen ist.

Die mit der kleinen Konzentration an Cadmiumchlorid erhaltenen Ergebnisse sind in Übersicht 2 näher angegeben.

Die verminderte Konzentration des Cadmiums bedingt wieder ein stärkeres Hervortreten der ungeordneten Abscheidung kleiner Kriställchen, also der b-Form. Hier aber zeigt sich diese sowohl durch die höhere, als auch durch die kleinste Stromdichte begünstigt, letzteres vielleicht dadurch, daß bei dieser die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Stromdichte über die Kathode eher verloren geht. Die Kresolsulfonsäure begünstigt hier sehr deutlich, wenn auch nicht in sehr starkem Maße, das Auftreten der b-Form, wirkt hier also der Einlagerung in die gegebene Kathodenstruktur entgegen.

Besonders bemerkenswert ist, daß in der Chloridlösung auch bei kleiner Cadmiumkonzentration das Cadmium mit 0,5 Ah abgeschieden werden kann, ohne daß Schwammbildung merklich wird. Man wird deshalb für die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums der Chloridlösung gegenüber der Sulfatlösung den Vorzug zu geben haben.

c) Cadmiumabscheidung aus saurer Perchloratlösung.

Um neben der Lösung des Sulfats noch die eines anderen Sauerstoffsalzes des Cadmiums zu untersuchen, wurden noch einige Versuche mit Cadmiumperchloratlösung ausgeführt. Eine an Cadmium 0,877 molare, an freier Überchlorsäure 1,0 molare Cadmiumperchloratlösung, die durch Auflösen von Cadmiumcarbonat in einer Überchlorsäurelösung dargestellt war, gab bei 0,08 sowie 0,04 A/cm² und mit 0,5 Ah sehr gute Fortführung der Kristallstruktur der angewandten Kathode, ohne daß eine Neigung zur Bildung nadliger Auswüchse bemerk-

Übersicht 2.

Elektrolyt 0,088-m an $CdCl_2$; 1,92 g $CdCl_2 . 2 H_2O$ in 100 cm³.

Bedingungen der Elektrolyse	Versuch Nr.	7,7 g konz. Salzsäure in 100 cm³	Versuch Nr.	7,7 g konz. Salzsäure 8,0 g Kresolsulfonsäure in 100 cm³
0,04 A/cm² 0,5 Ah	10b	Kathodenstruktur stark überdeckt von spitzen, nicht sehr fest haftenden Kriställchen.	12b	Kathodenstruktur fast ganz verdeckt von dichten, feinkörnigen Kriställchen.
0,01 A/cm² 0,5 Ah	10c	Ziemlich gute Fortführung der Kathodenstruktur.	12c	Schlechtere Fortführung der Kathodenstruktur, stellenweise netzartige Abscheidung kleiner Kriställchen zwischen den weitergewachsenen Kristallflächen.
0,0025 A/cm² 0,5 Ah	10d	Die b-Form überlagert stellenweise, besonders am Rande, die Kathodenstruktur.	12d	Stärkere Überlagerung als bei 10d.

Digitized by Google

bar war. Hier war daher kein Anlaß, Kresolsulfonsäure zur Erzielung einer verbesserten Abscheidung dem Elektrolyten zuzusetzen. Um diese Ergebnisse zu gewinnen, mußte hier freilich die Anodenumhüllung mit Pergamentpapier unterlassen werden, da die Überchlorsäure diese Hülle etwas angreift, und die dadurch in den Elektrolyten übergehenden kolloiden Zersetzungsprodukte sehr bald lockere und schließlich schwammige Abscheidung des Metalls veranlassen. Durch Einsetzen der Anode in eine kleine Tonzelle ließ sich diese Störung beseitigen.

Verminderung der kathodischen Stromdichte auf 0,01 A/cm² ergab nach Aufwendung von 0,5 Ah eben beginnende Schwammbildung auf der vorher ausgezeichnet gut den Kristallen der Unterlage sich anschmiegenden Cadmiumabscheidung. Bei 0,0025 A/cm² trat Gleiches schon nach Durchgang von 0,125 Ah ein. In der Perchloratlösung neigt also das Cadmium ähnlich wie in der Sulfatlösung zur Schwammbildung.

Bei Benutzung einer verdünnteren, nur 0,088 molaren, aber durch freie Säure wieder 1,0 molaren Cadmiumperchloratlösung trat bei 0,04 A/cm² Wasserstoffentwicklung ein. Bei 0,01 A/cm² waren nach Aufwendung von 0,5 Ah die Kristallflächen der Kathode schon erheblich durch körnige Cadmiumkriställchen getrübt, während bei 0,0025 A/cm² die anfangs sehr schöne Abscheidung des Metalles etwa zur gleichen Zeit wie die aus der stärkeren Lösung gewonnenene Beginn der Schwammbildung zeigte.

Bis auf die bei diesen Versuchen nicht hervorgetretene Neigung zur Bildung nadliger Auswüchse verhalten sich also die Cadmiumperchloratlösungen für die kathodische Abscheidung des Metalles wie die Sulfatlösungen. Eine starke Herabminderung der Neigung zu ästeligem Auswachsen in Perchloratlösung ist für die elektrolytische Abscheidung des Bleis schon lange bekannt[1]).

d) Cadmiumabscheidung aus ammoniakalischen Lösungen.

Wie in der Einleitung bemerkt, wird das Cadmium aus ammoniakalischen Lösungen besonders leicht in Gestalt nadliger, in der Richtung der Stromlinien in den Elektrolyten hineinstrebender Gebilde auf der Kathode abgeschieden. Hier bot sich somit besonders günstige Gelegenheit, die Änderungen, die die Abscheidung des Cadmiums unter der Wirkung eines Kresolsulfonsäurezusatzes erfährt, mit denen zu vergleichen, die dadurch in sauren Stannosulfatlösungen veranlaßt werden. Da die Kresolsulfonsäure eine starke Säure ist, kann die Lösung ihres Ammoniumsalzes insofern ohne weiteres mit der der freien Säure verglichen werden, als auch in ihr im wesentlichen das freie Anion vorliegt.

In einer ammoniakalischen Cadmiumlösung darf das Kation $[Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ angenommen werden, zumal wenn das Verhältnis NH_3 : Cd in der Lösung die Zusammensetzung dieses komplexen Kations überschreitet. Es sind aber auch ammoniakalische Lösungen mit etwas geringerem Ammoniakgehalt beständig. Für die Elektrolyse solcher Lösungen muß man freilich mit dem Ammoniakgehalt immer über dem eben noch zulässigen bleiben, weil sonst Überzüge von Cadmiumhydroxyd der Anode mechanische Passivität erteilen. Bei der alkalimetrischen Untersuchung des Elektrolyten wird sowohl das freie als auch das komplex gebundene Ammoniak bestimmt; die Lösungen können daher analytisch nur auf ihren Gesamtammoniakgehalt untersucht werden. Sie werden im folgenden nach diesem gekennzeichnet. Zur Verhinderung des Abdunstens des Ammoniaks bei längerer Elektrolyse wurde, wie oben bemerkt, die Zelle mit einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt. Dieser Abschluß ist keineswegs vollkommen dicht; aber er erlaubte, bei 12-stündiger Elektrolyse und etwa 20° die Ammoniakverluste bei Konzentrationen von 18,5 bzw. 13,0 bzw. 7,0 g NH_3 in 100 cm³ auf 9 bzw. 2 bzw. 0% des Anfangsgehalts einzuschränken, Änderungen, die, wie besondere Versuche lehrten, die Ergebnisse nicht beeinflussen.

Zur Entfernung der störenden Verunreinigungen der rohen Kresolsulfonsäure konnte hier entweder der ammoniakalische Elektrolyt zunächst einer Vorelektrolyse mit 1 Ah bei 0,01 A/cm² unterworfen oder die mit Kresolsulfonsäure versetzte Lösung des Cadmiumsalzes vor der Zugabe von Ammoniak $^1/_2$ Stunde mit 0,4 g Tierkohle gekocht werden. Beide Verfahren gaben Lösungen von gleichem Verhalten, das letztere ist das weniger zeitraubende.

Die folgenden Versuche wurden mit einer ammoniakalischen Cadmiumsulfatlösung durchgeführt, die an Cadmiumsalz gleich der für die Versuche der Übersicht 1 benutzten 0,877 molar war und auch den gleichen Zusatz an Kresolsulfonsäure wie diese Lösung erhielt, d. h. 0,45-m an Ammoniumkresolsulfonat war. Dem Cadmiumgehalt entsprachen 5,26 Mol NH_3/l zur Bildung des Komplexes $[Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$; insgesamt wurde der Lösung ein Gehalt von 7,65 Mol NH_3/l erteilt. Zur Herstellung der kresolsulfonsäurefreien Lösung wurden 22,5 g $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ in 95 cm³ 15prozentigen Ammoniaks gelöst; für die kresolsulfonsäurehaltige Lösung wurde die gleiche Menge Cadmiumsulfat in 65 cm³ 25prozentigen Ammoniaks gelöst, mit 8 g Kresolsulfonsäure versetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt; zur Reinigung wurde die für jeden Versuch frisch hergestellte Lösung in der oben erwähnten Weise einer Vorelektrolyse unterworfen. Die Ergebnisse der Elektrolyse dieser Lösungen sind in Übersicht 3 zusammengestellt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, wieviel stärker das Cadmium in der ammoniakalischen Sulfatlösung zur Dendritbildung neigt als in der

[1]) F. C. Mathers, Trans. Am. Electroch. Soc. 17, 261 (1899); vgl. auch D.R.P. 223668.

Digitized by Google

Übersicht 3.
Elektrolyt 0,877 m an Cd ~ 18,3 g $CdSO_4$ in 100 cm³.

Bedingungen der Elektrolyse	Versuch Nr.	13,0 g NH_3 in 100 cm³	Versuch Nr.	13,0 g NH_3 und 8,0 g Kresolsulfonsäure als Ammoniumsalz in 100 cm³
0,06 A/cm² 0,5 Ah			22a	Starke Dendritbildung, die weit in die Lösung hineinwuchs.
0,04 A/cm² 0,5 Ah			22	Kleine, kurze Nädelchen auf anfangs fortgeführter Struktur.
0,03 A/cm² 0,5 Ah	18a	Starke Dendritbildung.		
0,02 A/cm² 0,5 Ah	18	Die Kathodenstruktur überwachsen von feinkörnigen Kristallen, die stellenweise blättrig auswachsen.	23a	Struktur fortgeführt, später von b-Form überlagert.
0,01 A/cm² 0,5 Ah	19	Struktur fortgeführt, überall Ansatz zu Ausblühungen.	23	Struktur fortgeführt, einzelne Flächen getrübt.
0,005 A/cm² 0,5 Ah	20	Struktur fortgeführt, stellenweise b-Form, Ansatz zu Ausblühungen.	24	Gute Fortführung.
0,0025 A/cm² 0,5 Ah	21a	Gute, stark glänzende Fortführung, an wenigen Stellen b-Form.	25a	Gute Fortführung, in der Aufsicht matt erscheinend.
0,00125 A/cm² 0,5 Ah	21	Sehr gute Fortführung von starkem Glanz.	25	Sehr gute Fortführung, matt erscheinend.

sauren. Denn hier wurden selbst bei 0,08 A/cm² nur kleine nadlige Auswüchse erhalten, während die ammoniakalische Lösung noch bei 0,03 A/cm² starke Dendritbildung zeigt, und diese auch bei 0,02 A/cm² noch deutlich hervortritt, ja selbst bei 0,005 A/cm² noch angedeutet ist. Ihr wirkt nun das kresolsulfonsaure Ammonium stark entgegen. Denn hier treten stärkere Dendrite nur bei der hohen Stromdichte von 0,06 A/cm² hervor, und schon bei 0,04 A/cm² sind sie bis auf kleine Ausblühungen am Kathodenrande verschwunden. Dafür treten jetzt kleine körnige, nebeneinander gelagerte Kriställchen in ungeordneter Anordnung der b-Form auf, bis bei 0,005 A/cm² ungestörte Fortführung der Kathodenstruktur sich zeigt. In der von Kresolsulfonat freien Lösung ist aber die Kathodenstruktur bei dieser Stromdichte noch erheblich von der b-Form überwachsen, und man muß bis 0,00125 A/cm² herabgehen, um ganz ungetrübtes Weiterwachsen der Struktur der Kathode zu erreichen (Tafel I zeigt die bei den Versuchen 18 bis 20 und Tafel II die bei Versuch 21 bis 25 erhaltenen Niederschläge).

Bei den beiden Versuchsreihen war die ursprüngliche Struktur der Kathoden insofern verschieden, als sie bei der Reihe 18 bis 21 viel größere Flächen bot als bei der Reihe 22 bis 25. Diese Unterschiede beruhen auf kleinen Abweichungen bei der Vorbehandlung der Kathoden, die man nicht sicher in der Hand hat. Vermutlich ist es dadurch mitbedingt, daß die größeren Flächen bei guter Fortführung in der Aufsicht matt, die kleineren glänzend erscheinen. Ob auch der Elektrolyt hierauf Einfluß hat, muß dahingestellt bleiben. Worauf es ankommt, ist, daß die ursprünglichen Flächen, ob groß oder klein, die neu abgeschiedenen Kriställchen sich innig anlagern und in ihrer ursprünglichen Orientierung weiterwachsen.

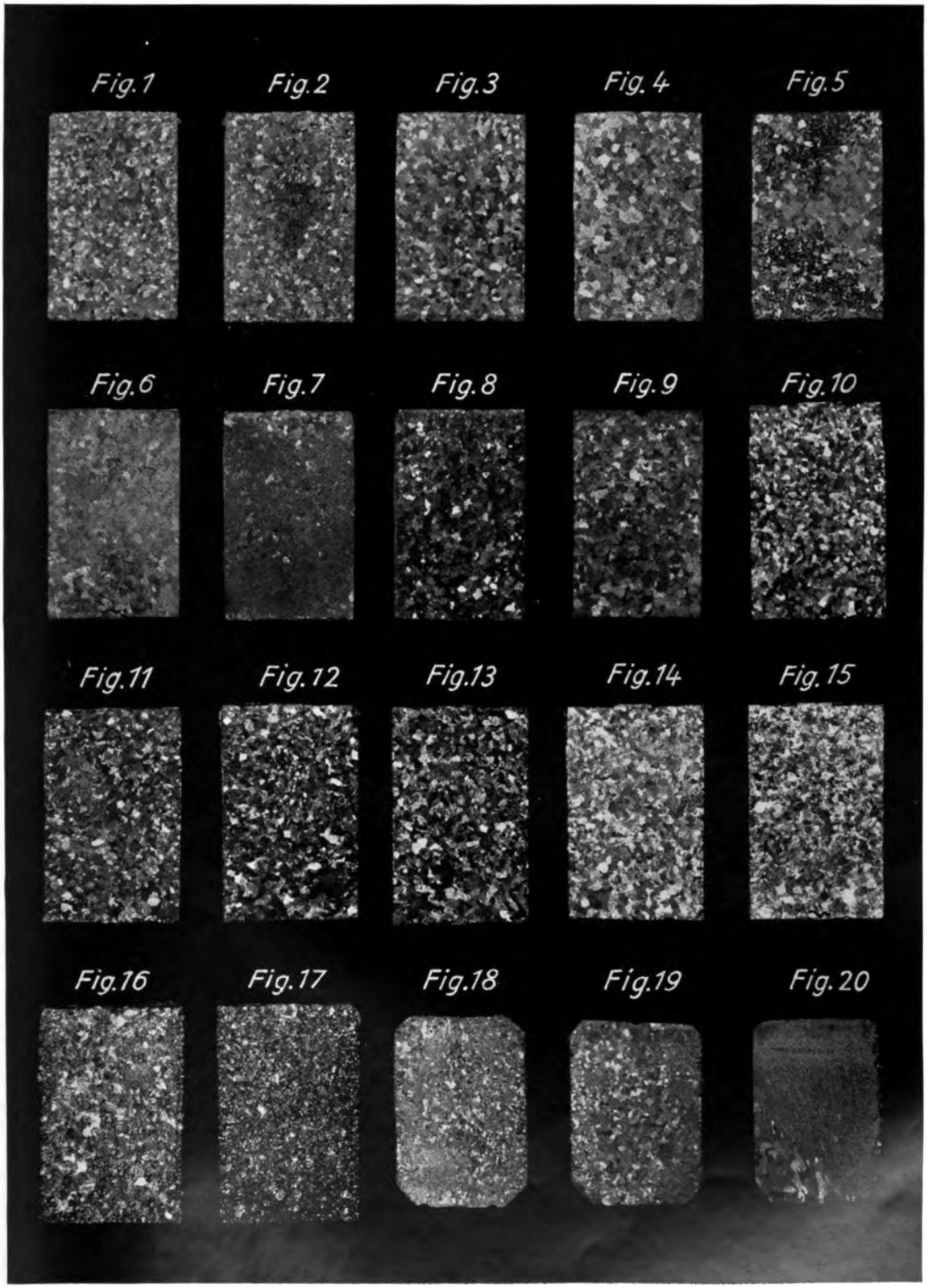
Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der sauren und der ammoniakalischen Cadmiumsulfatlösung zeigt sich darin, daß selbst bei der kleinsten hier angewandten Stromdichte von 0,00125 A/cm² die Cadmiumabscheidung auch mit 0,5 Ah durchgeführt werden kann, ohne daß sich auch nur Spuren von Schwammbildung zeigen.

Wie sich die Erscheinungen bei 0,01 A/cm² in der kresolsulfonathaltigen Lösung während längerer Versuchsdauer gestalten, zeigen Fig. 26 und 27 auf Tafel II für 1,0 und 1,5 Ah: es tritt immer stärkeres Überwachsen der Struktur durch die körnige b-Form hervor.

Die für die Versuche der Übersicht 3 benutzten Elektrolyte enthielten, wie oben gesagt wurde, insgesamt 7,7 Mol NH_3/l; davon wären für das komplexe Kation $[Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ 5,3 Mol/l nach dem Cadmiumgehalt der Lösung beansprucht, also 2,4 Mol NH_3/l darüber hinaus zugegen. Wird, während der Gehalt an Cadmiumsulfat und an Kresolsulfonat der gleiche bleibt, die Konzentration an Gesamtammoniak auf 10,9 Mol/l gesteigert, d. h. auf 5,6 Mol über $[Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ hinaus, oder auf 4,1 Mol/l vermindert, also auf einen Betrag, bei dem ein Teil des Cadmiums in einem ammoniakärmeren Kation als $[Cd(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ vorliegen muß, so wird an den Abscheidungsformen des Cadmiums gegenüber den bei den Versuchen 22a bis 25 beobachteten nichts geändert. Nur konnte die an Ammoniak ärmere Lösung über Stromdichten von 0,02 A/cm² nicht benutzt werden, da bei höheren Stromdichten die Anode passiv wurde. Bemerkenswert bei diesen

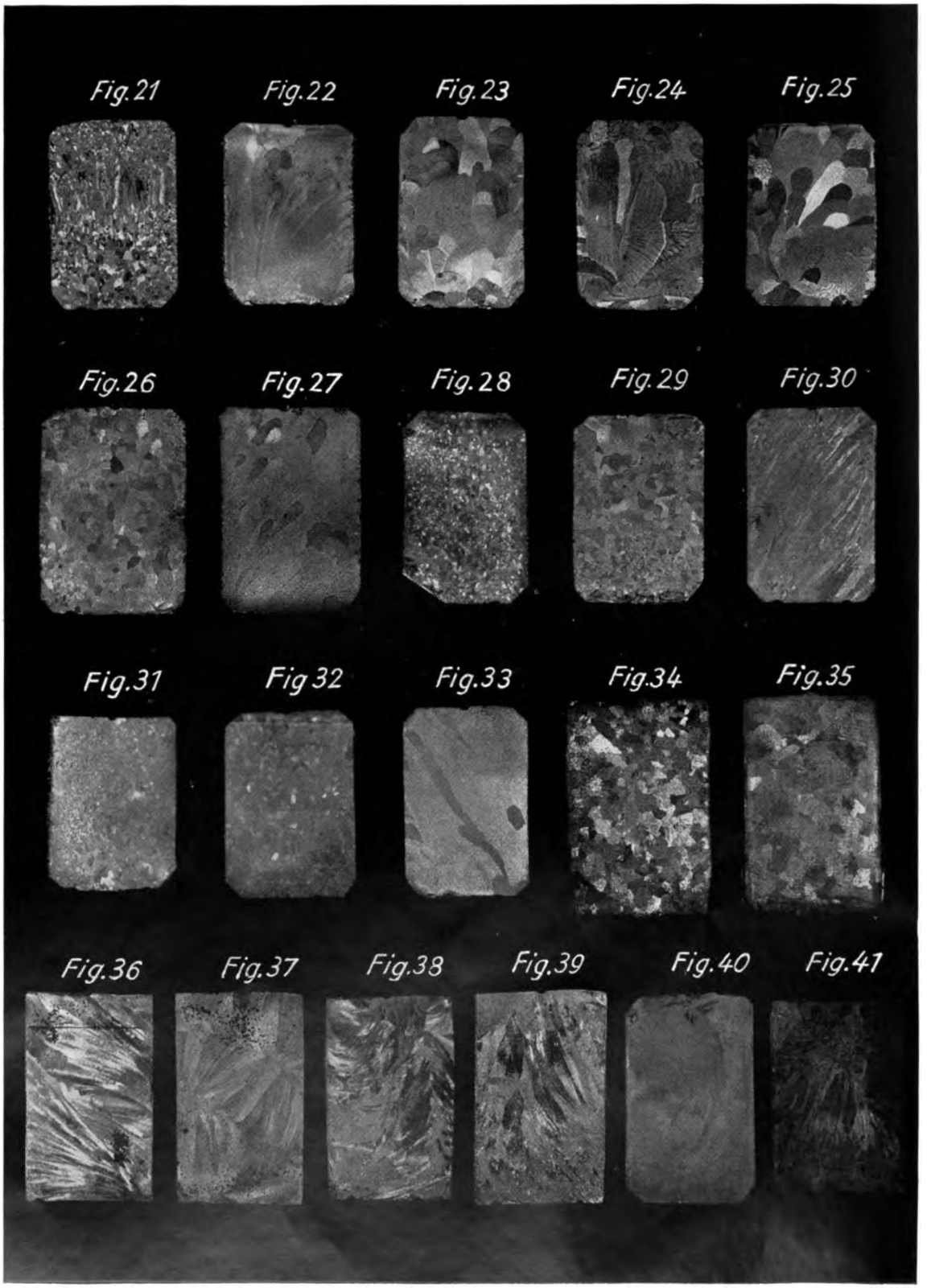
Digitized by Google

Figurentafel I.



Digitized by Google

Figurentafel II.



Digitized by Google

Versuchen ist, daß die ammoniakreichere Lösung keiner Vorelektrolyse bedurfte, sondern schon in frischem Zustande glatte, gut kristallisierte Cadmiumabscheidung ergab. Die sonst störenden Verunreinigungen der rohen Kresolsulfonsäure werden also durch größere Ammoniakkonzentration unschädlich gemacht.

Um auch den Einfluß einer Änderung der Cadmiumkonzentration zu untersuchen, wurden zwei Elektrolyte hergestellt, deren Cadmiumkonzentration das Doppelte bzw. die Hälfte der für die Versuche der Übersicht 3 benutzten betrug, die also 1,75 bzw. 0,44-molar an Cadmiumsulfat waren und die gleiche Konzentration an kresolsulfonsaurem Ammonium wie an freiem Ammoniak hatten wie bei jenen Versuchen, d. h. 2,4 Mol NH_3/l mehr enthielten, als der Komplex $[Cd(NH_3)_6]^{"}$ jedesmal erforderte. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht 4 zusammengestellt; Tafel II zeigt die bei den Versuchen 28, 29, 30 und 31, 32, 33 erhaltenen Niederschläge an den Figuren gleicher Nummer.

andere als schwammige Abscheidung des Cadmiums erzielen, wie man auch den Elektrolyten vorbehandeln mag, während in der sauren Lösung aus dieser Konzentration das Cadmium sich noch dicht und fest der Unterlage anschmiegt. Die komplexe Form, aus der das Cadmium in ammoniakalischer Lösung vom Strom abgeschieden werden muß, ist vielleicht der Grund für diese Erscheinung.

Da nach den oben besprochenen Beobachtungen die Chlorionen in saurer Lösung die Neigung des Cadmiums, bei elektrolytischer Abscheidung mit höherer Stromdichte nadlig auszuwachsen, unterdrücken, war es von Interesse, zu untersuchen, ob Gleiches auch in der ammoniakalischen Lösung der Fall ist. Deshalb wurde auch die Cadmiumabscheidung aus ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung untersucht. Die hierbei benutzten Elektrolyte wurden den für die Versuche der Übersicht 3 benutzten Sulfatlösungen äquivalent eingestellt; sie waren also 0,877-m an Cadmium und enthielten insgesamt 7,7 Mol NH_3/l. Um jede Stö-

Übersicht 4.

Bedingungen der Elektrolyse	Versuch Nr.	1,75-m an Cd 36,6 g $CdSO_4$ 18,5 g NH_3 insgesamt 8,0 g Kresolsulfonsäure in 100 cm³	Versuch Nr.	0,44 m an Cd 9,16 g $CdSO_4$ 8,5 g NH_3 insgesamt 8,0 g Kresolsulfonsäure in 100 cm³
0,06 A/cm² 0,5 Ah	28	Kathodenstruktur stark überwachsen von der b-Form.		
0,02 A/cm² 0,5 Ah	29	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, stellenweise Anfänge der b-Form.	31	Die meisten Kristallflächen mit der b-Form bedeckt, Ausblühungen am Rande.
0,005 A/cm² 0,5 Ah	30a	Gute und reine, glänzende Fortführung.	32	Starke Bedeckung der anfänglichen Fortführung durch die b-Form.
0,00125 A/cm² 0,5 Ah	30	Gute und reine, glänzende Fortführung.	33	Gute Fortführung, nur wenig durch b-Form getrübt.

Auch hier zeigt sich wieder, wie verminderte Cadmiumkonzentration die Einlagerung des abgeschiedenen Cadmiums in die Kristallanordnung der Kathode erschwert und eine ungeordnete Kristallisation begünstigt, zumal dann, wenn mit gesteigerter Stromdichte gearbeitet wird. Zugleich wirkt die Konzentrationssteigerung des Cadmiums der Dendritbildung entgegen: bei der für die Versuche der Übersicht 3 benutzten mittleren Cd-Konzentration trat diese Erscheinung bei 0,06 A/cm² noch stark hervor, während sie bei dieser Stromdichte und der höheren Cd-Konzentration ganz unterdrückt ist, und bei der kleineren Cd-Konzentration sich noch bei 0,02 A/cm² durch dendritische Ausblühungen am Rande bemerkbar macht. Die Dendriten sind also in der Richtung der Stromlinien fortwachsende Kristalle der b-Form.

Wird die Cd-Konzentration bis auf 0,088 molar vermindert, so läßt sich aus der mit Kresolsulfonsäure versetzten, ammoniakalischen Lösung keine

rung durch etwa in den Elektrolyten gelangenden Anodenschlamm auszuschließen, wurde für diese Versuche die Anordnung benutzt, bei der die Anode in eine kleine Pukallsche Tonzelle eingestellt war. Die Ergebnisse sind in Übersicht 5 zusammengestellt.

Aus der salzsauren 0,877-m Cadmiumlösung scheidet sich das Cadmium selbst bei 0,08 A/cm² glatt und dicht ohne jede Neigung zu ästeligem Auswachsen ab, in der ammoniakalischen Lösung aber bildet es schon bei der Hälfte jener Stromdichte über die ganze Kathodenfläche hin kurze und feine, nadlige Ausblühungen, während aus der Sulfatlösung unter ähnlichen Bedingungen lange verästelte Dendriten weit in den Elektrolyten hineinwachsen. Der der Dendritbildung entgegenwirkende Einfluß der Chlorionen besteht also auch in der ammoniakalischen Lösung noch fort, aber er vermag die diese Dendritbildung befördernde Wirkung des Ammoniaks nicht ganz zu unterdrücken. Dem-

Digitized by Google

Übersicht 5.

Bedingungen der Elektrolyse	Versuch Nr.	16,1 g $CdCl_2$, 13,0 g NH_3 insgesamt in 100 cm³	Versuch Nr.	16,1 g $CdCl_2$, 13,0 g NH_3 insgesamt, 8,0 g Kresolsulfonsäure in 100 cm³
0,04 A/cm², 0,5 Ah	28 b	Feine, nadlige Ausblühungen auf der ganzen Kathode.	31 b	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, kein Ansatz zu Ausblühungen.
0,01 A/cm², 0,5 Ah	29 b	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, Ansatz zur b-Form, besonders am Rande.	32 b	Sehr gute Fortführung der Kathodenstruktur.
0,0025 A/cm², 0,5 Ah	30 b	Gute Fortführung der Kathodenstruktur, nur an einer Stelle Beginn der b-Form.	33 b	Sehr gute, glänzende Fortführung, stellenweise Ansatz zu Schwammbildung.

gemäß kann in der ammoniakalischen Chloridlösung durch die Gegenwart von kresolsulfonsaurem Ammonium die glatte Einordnung des Cadmiums in die gegebene Kristallstruktur der Kathode wieder begünstigt werden, während in der sauren Chloridlösung glatte Einordnung stets auch ohne Kresolsulfonsäure erreichbar ist.

Eine Untersuchung der Cadmiumabscheidung aus ammoniakalischer Perchloratlösung wird durch die große Schwerlöslichkeit des Perchlorats des Cadmiumammoniak-Komplexes verhindert.

4. Beobachtungen über die Abscheidungsformen von Zink, Thallium und Blei.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Zinn und Cadmium bei ihrer kathodischen Abscheidung unter geeigneten Bedingungen lange in der Kristallanordnung weiterwachsen, die den Kathoden aus diesen Metallen von vornherein erteilt ist, war es nur wahrscheinlich, daß Gleiches auch bei anderen Metallen der Fall sein würde. Um die für die Verfolgung der Erscheinung zweckmäßige, großkristalline Oberflächenbeschaffenheit der Kathode zu erzielen, eignen sich besonders die leichter schmelzbaren Metalle; die Untersuchung wurde deshalb auf die Abscheidung von Zink, Thallium und Blei ausgedehnt.

Für die Versuche ist es am günstigsten, aus diesen Metallen, so wie es beim Cadmium geschah, in geheizten Graphitformen flache Platten zu gießen, diese langsam erkalten zu lassen und dann durch Anätzen in saurer Lösung die Kristallstruktur der Oberfläche bloßzulegen. Für das Zink kann auch das feuerverzinkte Eisenblech, das im Handel zu haben ist, benutzt werden; aber das in den daraus geschnittenen Kathoden an deren Rändern freiliegende Eisen begünstigt die Bildung von Zinkschwamm so sehr, daß zweckmäßig von diesem Material abgesehen wird.

Das Zink zeigt gleich dem Cadmium eine besonders starke Neigung, in ammoniakalischer Sulfatlösung dendritisch auszuwachsen. Auch hier kann dies durch Gegenwart von Kresolsulfonat unterdrückt werden. Für die Versuche wurde eine Lösung hergestellt, die der ammoniakalischen Cadmiumlösung entsprach, wie sie zu den Versuchen der Übersicht 3 benutzt wurde. Dazu wurde eine Lösung von 25,2 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 35 cm³ Wasser mit 8 g der rohen Kresolsulfonsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde lang mit 0,4 g Tierkohle gekocht und nach der Filtration und Abkühlung mit 65 cm³ 25prozentigen Ammoniaks versetzt. Sie war jetzt durch $ZnSO_4$ 0,877-molar und enthielt insgesamt 13,3 g NH_3 in 100 cm³. Mit diesem Elektrolyten wurde bei 0,005 bis 0,02 A/cm² zunächst gute Fortführung der Struktur der angewandten Kathode erreicht, aber nach Durchgang von etwa 0,25 Ah trat Schwammbildung auf, die bald die ganze Kathode überdeckte. Es zeigte sich, daß dieser Störung durch Temperaturerniedrigung entgegengewirkt werden konnte: Bei -10^0 blieb die Schwammbildung auch über 0,5 Ah völlig aus und die auf Tafel II in Fig. 34 veranschaulichte Zinkabscheidung konnte mit 0,02 A/cm² erzielt werden.

Bei der Elektrolyse saurer Zinklösungen, die der früher benutzten 0,877-m Cadmiumsulfatlösung entsprechen, ist das Auftreten der Wasserstoffentwicklung nicht ganz zu vermeiden. Die regelmäßige Metallabscheidung wird dann durch das Haftenbleiben von einzelnen Wasserstoffbläschen an der Kathode gestört. Man kann dem entgegenwirken durch Herabsetzen der Säurekonzentration auf 1,25 g Schwefelsäure und 2,5 g Kresolsulfonsäure in 100 cm³ der durch Zinksulfat wieder 0,877-molaren Lösung. Wird ein solcher Elektrolyt sehr kräftig gerührt, so bleiben keine Gasbläschen an der Kathode haften, und man kann bei 0,02 A/cm² mit 0,5 Ah die Struktur der Unterlage fortführen, freilich nicht ohne deren stellenweises Überwachsen durch kleine, ungeordnete Kriställchen.

Besser gelingt dies, und zwar auch ohne Zusatz von Kresolsulfonsäure, aus 0,877-molarer Zinkperchloratlösung, die durch freie Überchlorsäure 0,5-normal ist. Tafel II, Fig. 35 zeigt dies für 0,02 A/cm² und 0,5 Ah.

Weit schwieriger ist es, die große Neigung des Thalliums zur Bildung nadliger und blättriger Auswüchse zu unterdrücken. Eine Lösung von 5 g Tl_2SO_4 und 0,5 g H_2SO_4 in 100 cm³ gibt selbst bei 0,0025 A/cm² schon nach etwa 0,01 Ah auch auf großkristalliner Oberfläche einer gegos-

Digitized by Google

senen Thalliumkathode Abscheidung von Blättern und Nadeln, die bald weit in den Elektrolyten hineinwachsen. Setzt man der genannten Lösung 12 g Kresolsulfonsäure zu, so fügt sich bei 0,0025 A/cm² das abgeschiedene Thallium über 0,06 Ah gut in das Kristallgefüge der Kathode; dann aber beginnt Dendritbildung. Bei der beschränkten Löslichkeit des Thallosulfats ist die Benutzung eines konzentrierteren Elektrolyten nur bei höherer Temperatur möglich. Bei 80° gab eine Lösung von 12 g Thallosulfat und 20 g Kresolsulfonsäure mit 0,0025 A/cm² über 0,125 Ah noch gute und glatte Fortführung der Kathodenstruktur, bis auch dann die Dendritbildung einsetzte.

Nach Beendigung dieser Versuche erschien eine Mitteilung von O. W. Brown und A. Mc. Glym[1]), nach der die Abscheidung dichten und glatten Thalliums aus seiner Perchloratlösung unter Zusatz von Pepton und Kresylsäure möglich ist, doch wird nicht angegeben, ob auch glatte Thalliumniederschläge von größerer Dicke auf solche Weise zu erhalten sind.

Während Blei aus seiner Nitratlösung kaum anders als in Blättern und Nadeln kathodisch abgeschieden werden kann, gelingt dichte, feinkristalline Ausscheidung dieses Metalles aus seiner Perchloratlösung. Aus einer solchen, die 0,5-molar an $Pb(ClO_4)_2$ und zugleich 0,5-molar an freier $HClO_4$ war, gelang auch die Fortführung der Struktur einer gegossenen Bleikathode bei 0,01 A/cm² über 0,5 Ah.

5. Über die Möglichkeit der Fortführung gegebener Kristallstrukturen durch artfremde Metalle.

Bei der Abscheidung des Zinns aus kresolsulfonsäurehaltiger Stannosulfatlösung zeigte sich, daß auf Kathodenblechen aus fremden Metallen, wie Kupfer oder Eisen, das Zinn sich in gleichmäßig feinkristalliner Form, in der b-Form, auf ihnen abschied. Das kann auch nicht anders sein, da diese Kathoden selbst keine geordnete Struktur in ihrer Oberfläche besaßen. Zufällige, bei anderen Untersuchungen gemachte Beobachtungen, nach denen auf Kupferblechen von einer durch Anätzen bloßzulegenden gröberen Kristallstruktur elektrolytisch niedergeschlagenes Nickel die Anordnung der Unterlage beibehielt, führten aber zu der Frage, ob nicht auch die Metalle, deren Struktur sich der der Unterlage aus dem gleichen Metalle anpaßt, auch auf großen Kristallflächen fremder Metalle in deren Anordnung weiterwachsen können. Daß die Möglichkeit besteht, daß die Struktur elektrolytischer Metallniederschläge durch die fremder Kathodenmetalle erheblich beeinflußt werden kann, haben V. Kohlschütter und F. Jakober[2]) für sehr dünne Metallniederschläge schon dargetan. Auch trotz dieser Erfahrungen war es überraschend, in wie ausgezeichneter Weise es möglich ist, auch in dickerer Schicht Cadmium auf Zinn oder Zinn auf Blei in der Struktur der Unterlage weiterwachsen zu lassen, obgleich diese Metalle allein nach ganz verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren. Denn während die β-Form des Zinns, in der dieses Metall sich stets elektrolytisch abscheidet[1]), dem tetragonalen System angehört, kristallisiert das Cadmium hexagonal und das Blei regulär.

Die in der Übersicht 6 zusammengestellten Versuche zeigen, in welcher Weise sich Cadmium auf nicht angeätzten, glatten Weißblechkathoden abscheidet. Die dabei benutzten Elektrolyte waren wieder durch die Cadmiumsalze 0,877-molar und entsprachen auch sonst in ihrer Zusammensetzung den früher meist benutzten Lösungen.

Übersicht 6.
Cadmiumabscheidung auf Weißblechkathoden mit 0,01 A/cm² und 0,5 Ah.

Versuch Nr.	Zusammensetzung des Elektrolyten auf 100 cm³	Form der Cadmiumabscheidung
36	18,3 g $CdSO_4$ 4 g H_2SO_4 8 g Kresolsulfonsäure	Glänzende, sehr gute Fortführung der Zinnstruktur, vereinzelt beginnende Schwammbildung.
37	27,3 g $Cd(ClO_4)_2$ 14,8 g 70proz. Überchlorsäure	Gute, etwas matt erscheinende Fortführung der Zinnstruktur; vereinzelt beginnende Schwammbildung.
38	16,1 g $CdCl_2$ 7,7 g konz. Salzsäure	Sehr gute, ganz schwammfreie Fortführung der Zinnstruktur.
39	16,1 g $CdCl_2$ 7,7 g konz. Salzsäure 8 g Kresolsulfonsäure	Über die anfangs gute Fortführung der Zinnstruktur lagert sich etwas b-Form; an den Rändern Anfänge von Ausblühungen.
40	18,3 g $CdSO_4$ 13,3 g NH_3 insgesamt 8 g Kresolsulfonsäure	Die anfangs gute Fortführung der Zinnstruktur schimmert nur noch schwach durch die sehr feinkörnige Überlagerung mit der b-Form hindurch.

Tafel II erläutert diese Beobachtungen durch die Figuren 36 bis 40. Sie zeigen, daß im allgemeinen das Cadmium sich der Struktur des Weißblechs ähnlich gut anschmiegt wie der von angeätzten Cadmiumelektroden. Nur in solchen Elektrolyten, die schon zur Fortführung gebotener Cadmiumstruktur sich weniger geneigt zeigen, tritt solche Sachlage an Zinnkathoden etwas stärker hervor. So war bei längerer Elektrolyse eine kresolsulfonsäurehaltige Cadmiumchloridlösung etwas stärker zur Bildung nadligen Auswachsens geneigt

[1]) Metal Ind. **32**, 570 nach Chem. Ztrbl. 1928, II, 288.
[2]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 290 (1927).

[1]) E. Cohen und E. Goldschmidt, Ztschr. physikal. Chem. **50**, 225 (1904).

Digitized by Google

als eine kresolsulfonsäurefreie (Tafel I, Fig. 17); dieser Unterschied tritt uns in Versuch 38 und 39 schon nach 0,5 Ah entgegen. Auch aus der ammoniakalischen Cadmiumsulfatlösung scheidet sich bei Gegenwart von Kresolsulfonat auf Cadmium das Metall teilweise in der b-Form ab; auf Zinn tritt diese stärker hervor, ohne aber die Fortführung seiner Struktur ganz zu hindern.

Versuche, umgekehrt auf Cadmiumkathoden die Zinnabscheidung zu untersuchen, verbieten sich durch die Wechselwirkung zwischen Cadmium und Zinnionen. Dagegen konnte Blei auf Zinn in dessen Struktur abgeschieden werden, wenn eine an $Pb(ClO_4)_2$ und an $HClO_4$ je 0,5-molare Bleiperchloratlösung bei 0,01 A/cm² mit einer Weißblechkathode elektrolysiert wurde. Fig. 41 (Tafel II) zeigt, wie dann selbst nach Durchgang von 1,5 Ah die Bleiabscheidung noch die Struktur des Weißblechs erkennen läßt.

Ob in diesen Fällen die niedergeschlagenen Metalle die Kristallform der Unterlage wirklich annehmen oder nur in der gegenseitigen Anordnung ihrer Kriställchen von der Kristallanordnung der Unterlage beeinflußt sind, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Vielleicht könnten röntgenographische Untersuchungen der abgeschiedenen Metalle auf diese Frage die Antwort geben. Allein die Form, in der in den vorstehenden Versuchen die Metallabscheidung auf artfremder Kathode erreicht wurde, eignet sich nicht für solche Untersuchung; die dafür zweckmäßige Form ist noch zu suchen.

6. Erörterung der im Vorangehenden beschriebenen Beobachtungen.

Die in den vorangehenden Abschnitten sowie in der früheren Mitteilung von Foerster und Fischer besprochenen Beobachtungen lehren in Bestätigung von vielerlei schon bekannten Erfahrungen, in wie mannigfacher Form ein und dasselbe Metall bei seiner elektrolytischen Abscheidung auftreten kann, und wie durch Änderungen in der Art des Elektrolyten diese Formen weitgehend beeinflußt werden können. Aber zugleich zeigt sich, wenn man z. B. Zinn und Cadmium miteinander vergleicht, daß die gleichen Änderungen am Elektrolyten in stark nach Maß und Richtung wechselnder Weise auf die Abscheidungsformen des Metalls wirken können, wie dies auch schon die Versuche von Kohlschütter lehren.

Im allgemeinen sind zwei Grundformen der kathodisch abgeschiedenen Metalle zu unterscheiden: Bei der einen lagern sich neue Kriställchen an bereits abgeschiedene in der Weise an, daß sie sich, wie es V. Kohlschütter und F. Uebersax[1]) sehr schön dargetan haben, an deren von der Kathode abgewandten Spitzen ansetzen und, nachdem sie selbst ein wenig weitergewachsen sind, an ihren vorderen Spitzen neue Kriställchen anschießen lassen, so daß in der Richtung der Stromlinien, etwa senkrecht zur Kathodenfläche, an einzelnen Stellen aus ihr nadlige und spießige Gebilde herauswachsen und zur Anode hinüberstreben. Bei der anderen ordnen sich dagegen neue Kriställchen auf oder neben und zwischen die bereits entstandenen Kristalle, die Abscheidung geschieht also in ihrer Gesamtheit parallel zur Kathodenebene, die Kathode wächst auf ihrer ganzen Fläche gleichmäßig weiter, langsam nach der Anode zu. Die letztere Abscheidungsform kann, wenn die angewandte Kathode bereits eine bestimmte Kristallanordnung besitzt, durch Aufwachsen der neu abgeschiedenen Kriställchen auf den sich ihnen bietenden Kristallflächen von deren Anordnung bestimmt, also eine geordnete sein. Oder diese Form kann unter anderen Umständen, zumal auf gewalzten Kathoden von sehr feinkörniger, verfilzter Struktur, zum selbständigen Ansetzen neuer Kriställchen führen, die dann ihrerseits weiterwachsen, aber zugleich zwischen sich neue selbständige Kriställchen entstehen lassen, und so eine ungeordnete, aber gleichmäßig feinkristalline Ausbildung des Kathodenniederschlages ergeben. Je weniger dabei die einzelnen Kriställchen ihrerseits weiterwachsen, um so feiner ist das Korn des Kathodenniederschlages. Dieser kann dann je nach der Innigkeit und Dichtigkeit, mit der sich die neuen Kriställchen zwischen oder an die schon vorhandenen anlagern, mannigfache Übergänge zwischen einer glatten bis spiegelnden und einer lockeren bis schwammigen Form aufweisen. Sehr stark beeinflußt wird für den gleichen Elektrolyten und das gleiche Metall die Abscheidungsform durch die unmittelbar an der Kathode herrschende Konzentration der zu entladenden Kationen und, da diese von der Stromdichte mitbestimmt ist, auch von dieser, wobei natürlich an einen gut bewegten Elektrolyten zu denken ist. Dadurch können je nach Konzentration und Stromdichte die verschiedenen wesensverwandten Abscheidungsformen des gleichen Metalles aus der gleichen Art von Elektrolyten wechseln und ineinander übergehen.

Andererseits ist, gleichgültig ob die Metallabscheidung zunächst eine geordnete oder ungeordnete ist, bei ununterbrochenem Fortgange der Elektrolyse stets die Möglichkeit gegeben, daß durch den Kristallabsatz die Kathode ihre ebene Beschaffenheit verliert und dadurch die Verteilung der Stromdichte auf ihr ungleichförmig wird. Dadurch kann zunächst örtlich, allmählich über die ganze Kathode hin, eine Struktur- und Kornänderung des Niederschlages eintreten, ja es kann, wenn einzelne Stellen dadurch in der Stromdichte besonders bevorzugt werden, sogar eine anfangs in der Ebene der Kathode weitergewachsene Abscheidung in nadlige und spießige Ausblühungen übergehen.

Für alle diese Erscheinungsformen geben die

[1]) Ztschr. Elektrochem. **30**, 72 (1924).

Digitized by Google

im Vorangehenden besprochenen Beobachtungen mannigfache Beispiele. Deren Deutung ist ohne weiteres möglich, wenn man sich über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Formen zueinander klar ist.

Bestimmt sind diese in erster Linie durch die Neigung der Metalle, in der einen oder der anderen der beiden besprochenen Hauptformen sich abzuscheiden. Diese Neigung kann für das gleiche Metall stark beeinflußt werden vor allem durch die Art der Anionen, die den zu entladenden Metallkationen gegenüberstehen. Beim Zinn ist in den sauren Stannolösungen diese Neigung zu nadligem Auswachsen beim Chlorid weit größer als beim Sulfat; bei Cadmium ist diese Neigung überhaupt weit geringer, aber sie tritt noch deutlich in der sauren Sulfatlösung hervor, ist aber in konzentrierterer saurer Chlorid- oder Perchloratlösung nicht mehr bemerkbar. In ähnlicher Weise betätigt sich das Anion ClO_4' bei der Bleiabscheidung, indem es der in Nitratlösungen sehr starken Neigung des Bleis zu nadligem Auswachsen kräftig entgegenwirkt, ohne freilich sie ganz unterdrücken zu können.

Auch die Natur der Kationen kann die Abscheidungsform der aus ihnen niedergeschlagenen Metalle beeinflussen; denn wie die Versuche bestätigt haben, neigen Zink und Cadmium in der Lösung ihrer Ammoniak enthaltenden Kationen weit stärker zu nadligem Auswachsen als in der sauren Lösung ihrer hydratisierten Ionen.

Wie alle diese Wirkungen zu deuten sind, kann heute nicht gesagt werden.

Die vorstehenden Untersuchungen gingen aus von dem merkwürdigen und überraschenden Einflusse, den aromatische Sulfonsäuren, zumal Kresolsulfonsäuren, auf die Abscheidungsform des Zinns in schwefelsaurer Lösung ausüben, indem sie hier seine Neigung zu nadligem Auswachsen ganz unterdrücken. In der Mitteilung von Foerster und Fischer wurde diese Erscheinung den Einflüssen der Anionen auf die Abscheidungsform der Metalle an die Seite gestellt, also ihr die Deutung gegeben, daß das Anion der Kresolsulfonsäure, bzw. die Anionen ähnlicher Sulfonsäuren, die Änderung in der Abscheidungsform veranlassen. Die seither gemachten Beobachtungen lehren aber, daß diese Deutung der Erscheinung nicht die richtige sein kann.

Oben wurde gezeigt, daß bei der Sulfonierung des Kresols entstehende Nebenbestandteile schwammige Abscheidung des Cadmiums aus einer mit roher Kresolsulfonsäure versetzten Cadmiumsulfatlösung bedingen, daß aber die störenden Bestandteile aus dem Elektrolyten durch Auskochen mit Tierkohle so weit entfernt werden können, daß dann gute Cadmiumabscheidung möglich ist. In gerade umgekehrter Weise beeinflußt die gleiche Maßnahme die Abscheidung des Zinns. Wurden zu einer fast gesättigten Stannosulfatlösung von 14 g $SnSO_4$ in 100 cm^3 die für die Cadmiumabscheidung benutzten Zusätze von 4 g Schwefelsäure und 8 g der rohen Kresolsulfonsäure gegeben, so konnte daraus, wie stets aus ähnlichen Lösungen, Zinn mit 0,01 A/cm^2 über 0,5 Ah sehr schön und glatt in der Struktur des Weißblechs abgeschieden werden. Wurde der Elektrolyt aber alsdann $^1/_2$ Stunde mit 0,4 g Tierkohle ausgekocht, so wurde unter gleichen Bedingungen der Elektrolyse ein mattgrauer Zinniederschlag erhalten, der, aus lauter kleinen spitzen Kristallen zusammengesetzt, die Anfangsstruktur der Kathode fast verdeckte. Als dann die für diesen Versuch benutzte Lösung mit 0,2 g m-Kresol versetzt wurde, konnte sofort auf frischer Kathode wieder prachtvoll glänzendes Zinn in der Struktur der Unterlage aus ihr abgeschieden werden. Als andererseits 4 g Schwefelsäure und 8 g rohe Kresolsulfonsäure in 50 cm^3 Wasser gelöst und so lange mit Wasserdampf abgeblasen wurden, bis kein Kresol mehr im Destillat nachweisbar war, und als dann dieser Lösung 14 g $SnSO_4$ zugesetzt und sie auf 100 cm^3 aufgefüllt wurde, konnte mit 0,01 A/cm^2 selbst über 7 Ah hin sehr gute Fortführung der Struktur der Kathode erreicht werden.

Aus diesen Versuchen folgt, daß für glatte und dichte Abscheidung des Zinns die Nebenbestandteile der rohen Kresolsulfonsäure von ausschlaggebender Bedeutung sind, nicht aber die Kresolsulfonsäure selbst. Denn beim Auskochen mit Tierkohle wird diese nachweislich nicht merklich beeinflußt, sondern es werden vor allem die hochmolekularen Nebenprodukte der Sulfonierung entfernt. Das Anion der Kresolsulfonsäure ist also für die glatte Abscheidung des Zinns nicht das maßgebende. Kleine Mengen freien Kresols stellen aber die glatte Abscheidung wieder her, und auch in Abwesenheit von freiem Kresol können die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Nebenprodukte der Sulfonierung Gleiches bedingen. In der rohen Kresolsulfonsäure üben offenbar diese beiden Stoffarten zusammen deren günstigen Einfluß bei der Zinnabscheidung aus Stannosulfat aus.

Die Art dieses Einflusses kann dahin zusammengefaßt werden, daß die Nebenbestandteile der Kresolsulfonsäure die Ausbildung nadliger Auswüchse aus Stannosulfatlösung verhindern, den Zinn-Niederschlag einebnen und ihn zwingen, sich parallel zur Kathodenebene nach der in dieser gegebenen Kristallanordnung zu entwickeln.

Diese Wirkung dürfte auf der Adsorption jener Nebenbestandteile an den Zinnkristallen beruhen. Die Bedeutung von Adsorptionsvorgängen für die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle ist wohlbekannt und vielfach untersucht. Dabei hat die Adsorption kolloider Stoffe und ihre Beeinflussung durch elektrophoretische Vorgänge im Vordergrunde der Betrachtung gestanden. Aber man weiß, daß auch nicht-kolloide Stoffe sich bei der kathodischen Metallabscheidung vielfach den kolloiden Stoffen ähnlich verhalten: die kristallinen, hochmolekularen

Digitized by Google

Alkaloide, wie Brucin oder Strychnin, erhöhen das Abscheidungspotential des Kupfers ähnlich wie Kolloide; Nelkenöl, also eine den Phenolen nahestehende Substanz, wirkt auf die Bleiabscheidung aus Silikofluoridlösung ähnlich wie Gelatine. Auch im letzteren Falle wird die in der Blei-Silikofluoridlösung noch nicht ganz verschwundene Neigung des Bleis, ästlige Auswüchse zu bilden, durch die genannten Zusätze völlig unterdrückt.

In unserem Falle müssen es das Kresol sowie die bei seiner Sulfonierung entstehenden Nebenprodukte sein, die der Adsorption unterliegen. Ob die letzteren kolloider Natur sind, ist eine noch offene Frage, deren Entscheidung mit den üblichen Mitteln im vorliegenden Fall nicht einfach ist. Aber jedenfalls dürften sie hochmolekular sein. Das Kresol ist keinesfalls als Kolloid in der Lösung. Daß es aber, wie überhaupt die Phenole, aus wäßriger Lösung adsorbierbar ist, wird schon durch die von Phenolen veranlaßte starke Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers angezeigt. Demgemäß kann es auch beim Behandeln der Lösung der rohen Kresolsulfonsäure mit Tierkohle dieser je nach Umständen mehr oder weniger weit entzogen werden, wenn auch bei weitem nicht so leicht, wie die in der genannten Lösung enthaltenen harzigen Nebenprodukte. Man wird also die Wirkung der rohen Kresolsulfonsäure auf die Zinnabschedung wohl in erster Linie als solche von darin enthaltenen adsorbierbaren Fremdstoffen anzusehen haben.

Deren Adsorption müßte dann an den spitzenartig auswachsenden Kriställchen besonders stark sein, so daß hier der Stromdurchgang in den diese umhüllenden Adsorptionsschichten so verstärkten Widerstand fände, daß er die mit viel kleinerer Stromdichte zu durchfließenden, der Kathodenebene parallelen Kristallflächen durchaus bevorzugt. Auch an diesen kann eine Adsorption nicht ausbleiben; sie kann aber nur zu einer sehr dünnen Adsorptionsschicht führen, da nach den Messungen von Foerster und Fischer der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve der Zinnabscheidung aus Lösungen, die Kresolsulfonsäure enthalten, keine erhebliche Polarisation anzeigt. Ähnliche Beeinflussungen der Richtung, in der sich einzelne Kristallite aneinanderlagern, sind auch beobachtet worden, wenn Stoffe freiwillig aus ihren Lösungen kristallisieren, die für sie adsorbierbare Stoffe enthalten. Kaliumsulfat bildet, wenn es aus Lösungen, die Chinolinsäuregelb oder Ponceaurot enthalten, statt der sonst auftretenden allseitig ausgebildeten Kristalle lange dünne Nadeln; Harnsäure kristallisiert normalerweise in kleinen rechtwinkligen Kristallen, bei Gegenwart des von ihr adsorbierten Methylvioletts oder Methylenblaus aber in gestreckten Doppelpyramiden, von Bismarckbraun in großen, treppenförmig angeordneten, sehr dünnen Blättern. R. Marc[1]), der diese Beobachtungen im Verlaufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über den Kristallisationsvorgang mitteilt, führt das darauf zurück, daß die Adsorptionsfähigkeit der Kristalle in verschiedenen Richtungen sich vielfach als wechselnd herausgestellt hat, wodurch dann auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in verschiedenen Richtungen eine veränderte sein kann. Ob im vorliegenden Falle diese Deutung[1]) erschöpfend ist, mag noch dahingestellt bleiben. Es kann aber kein Zweifel bestehen, daß durch die Adsorption des in der rohen Kresolsulfonsäure verbliebenen Kresols und der dabei entstandenen Nebenprodukte die Zinnabscheidung aus der Stannosulfatlösung in die Ebene der Kathode gezwungen wird.

Wie oben schon gesagt, tritt die gleiche Wirkung in einer entsprechend zusammengesetzten Stannochloridlösung nicht ein. Da in der durch einen gelösten Stoff veranlaßten Verminderung der Oberflächenspannung an der Grenze fest-flüssig ein Maß der Adsorbierbarkeit dieses gelösten Stoffes an der festen Grenzfläche erblickt werden darf, wurde untersucht, ob ein bestimmter Zusatz von roher Kresolsulfonsäure die Oberflächenspannung einer Stannosulfatlösung gegen Luft in stärkerem Maße vermindert als die einer äquivalenten Stannochloridlösung. Die Messungen wurden nach dem Steighöhenverfahren ausgeführt und ergaben folgendes:

Elektrolyt in 100 cm³	Niederschlagform mit 0,005 A/cm² und 0,5 Ah	Oberflächenspannung bei 20° in Dynen cm
5,5 g $SnSO_4$ 14,7 g H_2SO_4	Festhaftend, grob kristallin, ungleichförmig.	73,2
5,5 g $SnSO_4$ 14,7 g H_2SO_4 3,0 g Kresolsulfons.	Glatte, glänzende Strukturfortführung.	53,2
5,8 g $SnCl_2 . 2H_2O$ 5,4 g konz. HCl	Starke Dendritbildung.	71,7
5,8 g $SnCl_2 . 2H_2O$ 5,4 g konz. HCl 3,0 g Kresolsulfons.	Starke Dendritbildung.	57,1

Wenn auch die Messung der Oberflächenspannung gegen Luft kein unbedingt zuverlässiges Urteil gewährt über diejenige Oberflächenspannung, die an der Grenzfläche gegen das Zinn herrscht, so dürften doch diese Bestimmungen erkennen lassen, daß die Adsorbierbarkeit der Nebenbestandteile der Kresolsulfonsäure an Zinn aus Sulfat- und Chloridlösung wohl kaum so verschieden sein kann, daß dadurch die tiefgreifenden Unterschiede in der Form der Zinnabscheidung aus

[1]) Vgl. besonders Ztschr. physikal. Chem. 68, 104 (1910); 75, 710 (1911).

[1]) Vor kurzem hat auch W. Blum (Colloid. Symposium Monograph. 5, 310 (1927), gestützt auf Versuche von C. H. Desch, diese Möglichkeit erörtert, aber nicht ohne Zweifel gegen sie zu erheben.

Digitized by Google

diesen Lösungen begründet sein können. Selbst eine Steigerung des Kresolsulfonsäurezusatzes auf das 4- oder 8fache in der Chloridlösung, durch die deren Oberflächenspannung schließlich auf 39,4 Dynen/cm herabgeht, kann zwar die Dendriten kürzer und breiter auswachsen lassen, aber ihr starkes Auftreten noch nicht unterdrücken, geschweige denn zu glatter Einebnung des Zinnniederschlages führen.

Hieraus erkennt man, daß die Neigung zur Dendritbildung in der Zinnchlorürlösung so stark ist, daß sie durch die Adsorption der Nebenbestandteile der Kresolsulfonsäure nicht unterdrückt werden kann, daß es also eines bestimmten Zusammenwirkens der von der Kathode hinwegführenden Kristallisationskräfte und der einebnenden Wirkung der Adsorptionsschichten bedarf, um letztere vorwalten zu lassen.

Aus mannigfachen Erscheinungen, wie besonders aus der Tatsache, daß aus gelatinehaltiger Kupfersulfatlösung statt des feinkristallinen Kupfers auf der Kathode glänzende, spiegelnde Niederschläge, oder daß aus Gelatine enthaltender Bleisilicofluoridlösung an Walzblei erinnernde Bleibleche erhalten werden, ist man geneigt, die Wirkung adsorbierter Fremdstoffe in kathodisch abgeschiedenen Metallniederschlägen in einer weitgehenden Verkleinerung des Kristallkorns, in der Verwischung jeder mit bloßem Auge erkennbaren Kristallstruktur des Metallniederschlages zu erblicken. Das Neuartige an den Beobachtungen über die Wirkung der Kresolsulfonsäure auf die Zinnabscheidung liegt darin, daß hier gerade unter den Adsorptionswirkungen schön kristallisierte Metallabscheidungen mit großen Kristallflächen zu erzielen sind.

Aber auch hier kann eine Vermehrung der adsorbierten Substanzmengen das Kristallkorn des Niederschlages immer mehr verfeinern. So fanden Foerster und Fischer, daß mit reinem m-Kresol fast gesättigte und etwas Gelatine enthaltende Stannosulfatlösungen, zumal bei erniedrigter Temperatur, auch bei kleiner Stromdichte statt einer Fortführung der Weißblechstruktur ganz dichte, milchweiße Zinnabscheidung ergaben, die an die aus Cyanidlösung zu erhaltende Versilberung erinnert. Wenn andererseits statt des reinen m-Kresols für die Sulfonierung rohes Kresol benutzt wurde, waren die mit Hilfe der so gewonnenen Kresolsulfonsäure erzielten Zinn-Niederschläge zunächst nicht glänzend, sondern bestanden aus sehr feinen Kriställchen, die sich zwar in die Kristallanordnung des Weißblechs einlagerten, aber noch so locker, daß sie leicht entfernt werden konnten, der Überzug sehr weich erschien. Nach längerer Benutzung aber ergab der gleiche Elektrolyt auf neuer Kathode glänzende, feste Kristalle, ein Zeichen, daß das Zuviel an adsorbierbarer Substanz aus dem anfänglich benutzten Elektrolyten entfernt war, also die ersten Zinnabscheidungen in ihrer Form durch allzu starke Adsorption beeinflußt waren.

Hiernach versteht man nun auch leicht das besondere Verhalten der Cadmiumabscheidung aus einem Elektrolyten, der mit ungereinigter Kresolsulfonsäure versetzt ist. R. Marc stellte bei seinen oben angeführten Versuchen fest, daß die Adsorbierbarkeit von Farbstoffen an Salzkristallen sehr von deren Natur, vor allem ihrer Kristallstruktur, abhängt, so daß z. B. Kalkspat und Aragonit sich gegen den gleichen Farbstoff graduell verschieden verhalten. So kann es nicht überraschen, daß aus der gleichen Lösung von Adsorbentien, aus der von Zinnkristallflächen so wenig aufgenommen wird, daß deren Fortwachsen nicht gestört wird, von den Cadmiumkristallflächen so erhebliche Mengen adsorbiert werden, daß hier ein Anlagern der Kriställchen aneinander verhindert wird, und die einzelnen Kriställchen sich zusammenhanglos, schwammig abscheiden. Wird aber die Konzentration der Adsorbentien weitgehend vermindert, so üben sie beim Cadmium die gleiche Wirkung aus, wie ihre größere Menge beim Zinn, d. h. sie ebnen da, wo eine Neigung zu nadligem Auswachsen besteht, also in der sauren Sulfatlösung oder in den ammoniakalischen Lösungen, den Cadmiumniederschlag ein und lassen ihn sich den Kristallflächen der Kathode anschmiegen.

Die Konzentrationsverminderung der Adsorbentien kann durch die adsorbierende Betätigung von Tierkohle geschehen oder durch die chemische Wirkung des Elektrolyten. Denn wir sahen, daß eine stark ammoniakalische, mit ungereinigter Kresolsulfonsäure versetzte Cadmiumlösung sofort glatte Abscheidung gab, während eine schwächer ammoniakalische Lösung dies erst nach einer Vorelektrolyse tat, bei der lockere Cadmiumabscheidung den Übergang des Zuviel an adsorbierbaren Stoffen in das Metall anzeigte. Zweifellos werden hierbei die Nebenprodukte der Sulfonierung durch das Ammoniak so weit verändert, daß schwerer adsorbierbare Stoffe aus ihnen gebildet werden.

Dieses Verhalten bleibt den Cadmiumkristallen eigentümlich, auch wenn sie sich in die Kristallanordnung von Weißblech einlagern, wie die oben mitgeteilten Erfahrungen lehren.

7. Zusammenfassung.

1. Die von F. Foerster und J. Fischer näher untersuchte Einwirkung des Sulfonierungsproduktes von m-Kresol, der rohen Kresolsulfonsäure, auf die Abscheidung des Zinns aus Stannosulfatlösung beruht auf der Wirkung von Nebenbestandteilen, die in der rohen Kresolsulfonsäure enthalten sind (unverändertes m-Kresol und harzige Kondensationsprodukte).

2. Durch die Adsorption dieser Nebenbestandteile am kathodisch abgeschiedenen Zinn wird dessen Neigung zu nadligem Auswachsen unterdrückt, soweit sie in der Stannosulfatlösung her-

Digitized by Google

vortritt. In Stannochloridlösung ist das Gleiche nicht der Fall.

3. Der gleiche Zusatz roher Kresolsulfonsäure, der in Stannosulfatlösung das Zinn veranlaßt, nach großen Kristallflächen der Kathode sich anzuordnen, bedingt in sauren Cadmiumlösungen auch auf großflächigen Kathoden schwammige Abscheidung von Cadmium.

4. Werden der Lösung der rohen Kresolsulfonsäure durch Auskochen mit Tierkohle die harzigen Kondensationsprodukte in erheblichem Maße entzogen, so erlaubt der Zusatz so gereinigter Kresolsulfonsäure auch die Cadmiumabscheidung in glatter Fortführung der großflächigen Struktur der Kathode.

5. Cadmium neigt bei seiner kathodischen Abscheidung in saurer Sulfatlösung, noch weit stärker aber in ammoniakalischer Sulfatlösung, zu nadligem Auswachsen, zumal bei höherer Stromdichte.

6. Die mit Tierkohle gereinigte Kresolsulfonsäure wirkt diesem nadligen Auswachsen entgegen, unterdrückt es in saurer Sulfatlösung und setzt in ammoniakalischer Sulfatlösung die Stromdichte, bei der es auftritt, erheblich herauf.

7. Auch hier dürfte die Adsorption der noch vorhandenen Fremdbestandteile der Kresolsulfonsäure die Einebnung des Kathodenniederschlages bedingen, nur ist die Adsorption dieser Fremdstoffe am Cadmium weit stärker als am Zinn, also schon bei weit kleinerer Konzentration von diesen gleich wirksam wie bei Zinn; bei der für dieses günstigen Konzentration ist sie aber beim Cadmium stark kristallisationsstörend.

8. In saurer Chloridlösung und in saurer Perchloratlösung zeigt das Cadmium auch bei hoher Stromdichte keine Neigung zu nadligem Auswachsen.

9. In ammoniakalischer Chloridlösung ist die Neigung zu nadligem Auswachsen vorhanden, aber geringer als in der entsprechenden Sulfatlösung und kann wieder durch Zusatz ammoniakalischer Kresolsulfonsäure unterdrückt werden.

10. Auf großflächig kristallisierten Cadmiumkathoden ordnet sich das kathodisch abgeschiedene Cadmium nach der Struktur der Unterlage. Ähnlich wie beim Zinn, nur viel leichter, geht aber diese Abscheidungsform bei Anwendung höherer Stromdichte oder verminderter Elektrolytkonzentration oder bei länger fortgesetzter Elektrolyse in ungeordnete, feinkristalline Abscheidung über.

11. Ähnlich kann auch Zink oder Blei auf großflächigen Kathoden dieser Metalle in deren Kristallstruktur sich niederschlagen, sie fortführen.

12. Auch großflächige Strukturen fremden Kathodenmetalles können elektrolytisch abgeschiedene Metalle fortführen: Cadmium wie Blei ordnen sich auf Weißblech in dessen Kristallstruktur ein.

Die hier mitgeteilte Untersuchung wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt. Dafür sei auch hier der wärmste Dank ausgesprochen.

Dresden, 12. April 1929.

(Eingegangen: 16. April 1929.

DIE ADSORPTION VON GASEN UND DÄMPFEN UND DIE LANGMUIRSCHE THEORIE.

Von *H. Zeise.*

Einleitung.

In der bekannten Langmuirschen Gleichung für die Adsorptionsisothermen der Gase

$$x = \frac{c_1 c_2 p}{1 + c_2 p} \quad \ldots\ldots (1)$$

sind die beiden Koeffizienten c_1 und c_2, wie die erfolgreiche Anwendung der Gleichung auf ein ausgedehntes Beobachtungsmaterial zeigte[1]), bei gegebenem Adsorbens außer vom Versuchsgase stark von der Versuchstemperatur abhängig. Die Funktionen $c_1(T)$ und $c_2(T)$ hat der Verf. kürzlich empirisch aufgesucht[2]), ohne auf die theoretische Interpretation dieser Beziehungen einzugehen. Die in der ersten Arbeit[1]) (Dissertation) des Verf. enthaltenen diesbezüglichen Bemerkungen tragen lediglich den Charakter von Andeutungen verschiedener Möglichkeiten der Erklärung.

Eine eingehende Interpretation jener Beziehungen soll nun im folgenden gegeben werden, nachdem inzwischen M. Polanyi[1]) im Anschluß an die erste Arbeit des Verf. gerade die Frage der Temperaturabhängigkeit von c_1 und c_2 sowie einige andere Punkte zum Anlaß genommen hat, um trotz der erwiesenen und zugegebenen Überlegenheit der Langmuirschen Beziehung die Ungültigkeit der Theorie zu behaupten. Insbesondere sollte nach Polanyis Meinung die Sättigungsmenge c_1 temperaturunabhängig sein und der Koeffizient c_2 gemäß klassisch-statistischen Ableitungen exponentiell von T bzw. $1/T$ abhängen.

Es wird indessen — im ersten Abschnitt — gezeigt werden, daß erstens c_1 aus einfachen theoretischen Erwägungen heraus und in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung temperaturabhängig sein muß und daß zweitens der Koeffizient c_2 die oben erwähnte Forderung entgegen der Meinung

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918); H. Zeise, Ztschr. physikal. Chem. **136**, 385 (1928), sowie zahlreiche andere Arbeiten mit mehr indirekter Beweisführung.

[2]) Ztschr. physikal. Chem. A **138**, 289 (1928). Es muß dort auf S. 289, 2. Absatz, 2. Zeile nicht o, sondern σ und auf der nächsten Zeile nicht sek/cm², sondern sek.cm² heißen. Ferner sind in Fig. 1 die beigezeichneten Werte der Temperatur der verschiedenen Isothermen zu vertauschen.

[1]) M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. A **138**, 459 (1928).

Digitized by Google

Polanyis tatsächlich in befriedigender Näherung erfüllt. — Zugleich wird die Abhängigkeit der Sättigungsmenge c_1 vom Versuchsgase und vor allem das Fehlen von stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Sättigungsmengen der verschiedenen Gase diskutiert und der letzterwähnte Umstand, der nebst der Temperaturabhängigkeit von c_1 E. Hückel Veranlassung zu Zweifeln an der Verifizierbarkeit der Theorie gegeben hat[1]), als Folge des Zusammenwirkens verschiedener Faktoren im Sinne der Langmuirschen Theorie erwiesen. — Ferner wird auf eine weitere Bemerkung Polanyis eingegangen.

Im zweiten Abschnitt wird auf Grund einer entsprechenden Äußerung Polanyis die prinzipielle Anwendbarkeit der Langmuirschen Theorie auf die Adsorption von Dämpfen erörtert werden.

I. Die Adsorption von Gasen.

Was zunächst die Sättigungsmenge c_1 anbelangt, so gilt hierfür nach Langmuir[2]):

$$c_1 = \frac{N_0 \cdot s}{N} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

In dieser Beziehung bedeutet N die Avogadrosche Konstante, N_0 die Zahl der wirksamen Adsorptionsstellen pro cm^2 und s die von den Gasmolekülen erreichbare Fläche[3]). Der Koeffizient c_1 hängt also von den beiden Variablen N_0 und s ab, die wiederum beide mit der Versuchstemperatur und dem Versuchsgase veränderlich sind, wie sogleich eingesehen werden dürfte. Betrachten wir die beiden Variablen gesondert.

1. Der Koeffizient c_1 als Funktion von N_0 und s.

A. Daß N_0 und damit c_1 erstens bei konstanter Temperatur von Gas zu Gas variieren muß, ist fast trivial; es folgt ohne weiteres aus der Langmuirschen Annahme unvollständig abgesättigter Valenzen, die an einzelnen Stellen der Oberfläche merkliche Potentiale erzeugen, als Ursache der Adsorption, wobei es vorerst unerheblich ist, ob man die ursprüngliche Valenzvorstellung beibehält oder an eine der neueren quantenstatistischen Deutungen der chemischen Kräfte denkt. Die Langmuirschen Adsorptionskräfte sind vor allem durch ihre geringe Reichweite (Größenordnung von 10^{-8} cm) gekennzeichnet und von den Kräften unterschieden, die seinerzeit M. Polanyi in seiner Theorie der Adsorption angenommen hatte, von denen er aber inzwischen wieder abgekommen ist (Näheres im zweiten Abschnitt). Jedenfalls müssen sich hiernach die Einzelheiten des Bindungsmechanismus bei der Adsorption an einem bestimmten festen Adsorbens von Gas zu Gas ändern, und zwar derart, daß einerseits durch die Beschaffenheit (Zusammensetzung und Gestaltung) der adsorbierenden Fläche und andererseits durch die Beschaffenheit der Versuchsgase je eine Mannigfaltigkeit von Bindungsmöglichkeiten vorgegeben ist. Durch die verschiedenen Kombinationen dieser Bindungselemente ergeben sich die von Gas zu Gas (und gegebenenfalls bei demselben Gase) nach Zahl und Potential verschiedenen Sorten von Adsorptionsstellen im Langmuirschen Sinne. Das heißt aber: beim Übergange von dem einen zu einem anderen Gase muß sich nicht nur der Koeffizient c_2, der u. a. vom Adsorptionspotential abhängt, sondern zugleich auch N_0 und damit der Koeffizient c_1, also die Sättigungsmenge, ändern.

Dabei ist vorausgesetzt, daß für die verschiedenen Gase immer dieselbe Isothermengleichung von der Form (1) gültig bleibt. Dies wird der Fall sein, wenn erstens jeweils nur eine Sorte von Adsorptionsstellen vorhanden ist oder wenigstens eine Sorte im weitaus größten Teile des Adsorptionsbereiches überwiegend zur Geltung kommt, und wenn zweitens die einzelnen Elementarakte, die zusammen die Adsorption eines Gasmoleküls ausmachen, voneinander abhängig sind derart, daß der eine die anderen jeweils notwendig zur Folge hat. Das mag an einem konkreten Beispiel klargemacht werden. Wenn die Adsorption eines Gasmoleküls z. B. in zwei Elementarakten (durch zwei Bindungselemente) bewirkt wird — wobei man an zwei benachbarte Stellen der Oberfläche denken kann —, dann liegen folgende zwei Möglichkeiten vor: Erstens kann der eine Elementarakt (das Auftreffen auf eine freie Adsorptionsstelle z. B.) zwangsläufig den anderen Elementarakt (also in unserem Beispiele das Auftreffen auf eine zweite freie Stelle) zur Folge haben. Dann hat man mit den Paaren von Elementarakten (Adsorptionsstellen) genau ebenso zu rechnen, wie mit einzelnen Elementarakten, und zwar entsprechend der bekannten Langmuirschen Ableitung von (1). Der Übergang von dem einen (dem einfach gebundenen) zu dem anderen (doppelt gebundenen) Gase wirkt sich in unserem Beispiel also — abgesehen von c_2 — in einer Verminderung von N_0 und somit bei konstanter Fläche auch von c_1 um die Hälfte des Wertes für das einfach gebundene Gas aus. — Zweitens kann der eine Elementarakt von dem anderen unabhängig sein, also in unserem Beispiele so, daß wohl die eine Stelle frei ist, die andere aber entweder nicht zugleich frei ist oder aus irgendeinem Grund nicht wirksam werden kann. Dann gestaltet sich die Rechnung anders als im ersten Falle[1]). Derartige Fälle sind schon von Langmuir behandelt worden[2]).

---

[1]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928, S. 174.

[2]) loc. cit. Gl. 35, 36 und 37.

[3]) Für N_0 und s hat der Verf. in den beiden früheren Arbeiten die Bezeichnungen N_{max} bzw. F gebraucht.

[1]) Siehe z. B. H. Zeise, Ztschr. physikal. Chem. **136**, 385 (1928).

[2]) Siehe ferner M. N. Chakravarti und N. R. Dhar, Koll.-Ztschr. **43**, 377 (1927).

Digitized by Google

Führt man übrigens die Adsorption der Gase nicht mit Langmuir auf sogenannte Nebenvalenzen an der Oberfläche des Adsorbens, sondern auf dauernd vorhandene oder jeweils erst induzierte Dipol- usw. Momente zurück (Theorie von Lorenz und Landé), so müßten sich aus der verschiedenen Induzierbarkeit der verschiedenen Gase und aus der verschiedenen Induzierbarkeit der einzelnen Oberflächenbezirke bzw. Moleküle des Adsorbens ebenfalls zwei Mannigfaltigkeiten von Bindungsmöglichkeiten ergeben und somit die obigen und die folgenden Betrachtungen wenigstens zum großen Teile gültig bleiben.

B. Es ist nunmehr zu zeigen, daß und in welcher Weise N_0 bei gegebenem Versuchsgase von der Temperatur abhängen muß. — Was zunächst den qualitativen Beweis anbelangt, so ist er einfach durch die Wärmebewegung des Adsorbens gegeben. Denn diese Wärmebewegung kann sich nicht allein in normaler Richtung (in dem Verhältnis der potentiellen Adsorptionsenergie zur kinetischen Energie der Wärmebewegung des Adsorbens) und somit im Koeffizienten c_2 bemerkbar machen, sondern muß sich auch in tangentialer Richtung auswirken derart, daß die zur Adsorption notwendige, aber allein nicht ausreichende Konfiguration der Bindungselemente der Oberfläche mit zunehmender Wärmebewegung immer seltener vorkommt. In dieser Weise wird die Adsorptionsmöglichkeit mit steigender Temperatur vermindert, was sich in einer Abnahme der Zahl der wirksamen Adsorptionsstellen N_0 und damit, bei konstanter Fläche s, in einer Abnahme der Sättigungsmenge c_1 auswirken muß. — In quantitativer Hinsicht läßt sich, solange die Einzelheiten der Verhältnisse bei der Adsorption nicht bekannt sind, nur so viel voraussagen, daß die in Rede stehende Wirkung in erster Näherung vielleicht linear mit dem Wärmeinhalt des Adsorbens zusammenhängen wird, also wie folgt:

$$N_0 = K_1 - K_2 T \quad (K_1,\ K_2 \text{ Konstanten}) \quad . \quad (3)$$

und bei konstantem s:

$$c_1 = K_1' - K_2' T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In der Tat hat der Verf. bei der Auswertung des Beobachtungsmaterials von Titoff, Homfray und Richardson in seiner zweiten Arbeit eine Beziehung dieser Art für c_1 gefunden.

C. Es bleibt noch zu beachten, daß c_1 außer von N_0 gemäß Gl. (2) auch von s, der vom Gase jeweils erreichbaren Fläche, abhängt. Diese kann sich bei stark porösen Adsorbentien sowohl mit dem Versuchsgase als auch mit der Versuchstemperatur ändern, weil eben die Zugänglichkeit der feinsten Poren hiervon abhängt. — Berücksichtigt man ferner, daß die bei der Adsorption wirksamen Kräfte nach der Langmuirschen Konzeption nur sekundärer Art sind, so kann man nicht erwarten, daß zwischen den Werten von c_1 für die verschiedenen Gase cet. par. einfache stöchiometrische Beziehungen bestehen.

2. Der Koeffizient c_2 als Funktion von T.

Für den Koeffizienten c_2 gilt nach K. F. Herzfeld[1]):

$$c_2 = \left(\frac{1}{2\pi\nu}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^3 e^{\frac{\varphi}{kT}} = v \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}} \quad . \quad . \quad (5)$$

und nach Th. Sexl[2]):

$$c_2 = \frac{(kT)^2}{\nu^3 (2\pi m kT)^{3/2}} \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo φ das Adsorptionspotential, m die Masse des adsorbierten Moleküls, ν die Schwingungsfrequenz und v das Schwingungsvolumen ist. Ferner hat S. C. Kar[3]) einen derartigen Ausdruck hergeleitet, der jedoch, wie E. Hückel gezeigt hat, nicht ganz zutreffend ist. Alle diese Ausdrücke sind mittels der klassischen statistischen Mechanik gewonnen und können daher mit dieser von vornherein nur eine beschränkte Gültigkeit beanspruchen. So hat denn auch Th. Sexl seine obige Beziehung für c_2 nur unter der ausdrücklichen Voraussetzung hoher Temperaturen abgeleitet[4]). Ferner weist E. Hückel[5]) darauf hin, daß infolge der Anwendung der klassischen Statistik nur die potentielle, nicht auch die kinetische Energie berücksichtigt ist; und daß bei Benutzung der Quantenmechanik das Schwingungsvolumen v außer von T noch von den Eigenschaften der betreffenden Atome sowie vom Wirkungsquantum abhängen würde.

Betrachtet man nun den Verlauf der experimentell erhaltenen c_2, T-Kurven (siehe nebenstehende Figur), die nahe der Beziehung

$$c_2 = \frac{K}{T^b} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

entsprechen, wobei die Werte des Exponenten b in der Nähe von 5 gefunden wurden, so wird man zugeben müssen, daß ein ähnlich starker Abfall von c_2 mit steigender Temperatur, wie er von der unvollkommenen Theorie gefordert wird, den Beobachtungen zufolge — die zumindest in quantitativer Hinsicht ebenfalls noch unvollkommen sind — tatsächlich zu bestehen scheint.

Somit wird man M. Polanyi nicht beistimmen können, wenn er auf Grund der eingangs erwähnten beiden Forderungen erklärt, daß die Voraussetzungen der Langmuirschen Theorie für die Adsorption von Gasen als unzutreffend erwiesen seien und die Theorie somit trotz ihrer Erfolge unhaltbar sei.

---

[1]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme. 1925, S. 298 und 301.

[2]) Th. Sexl, Ztschr. Physik **48**, 607 (1928).

[3]) S. C. Kar, Physikal. Ztschr. **26**, 615 (1925).

[4]) loc. cit., S. 607. Übrigens gelangt Th. Sexl auch zu der Feststellung, daß die klassische Statistik die Wärmebewegung der adsorbierten Moleküle „etwas zu schematisch" behandele (loc. cit., S. 610).

[5]) loc. cit., S. 174/175.

Digitized by Google

Übrigens ist die Gültigkeit der Langmuirschen Theorie in letzter Zeit auch für andere als amorphe Adsorbentien dargetan worden, z. B. durch die Untersuchungen von F. Durau[1]) an Silber und Natriumchlorid, durch diejenigen von W. Kälberer und H. Mark[2]) an Aluminium.

Was im besonderen die in Gl. (1) vorausgesetzte Einheitlichkeit der Adsorptionsstellen auf der Oberfläche des Adsorbens betrifft, so mag auf die vorhergehenden Ausführungen auf S. 427 und auf die folgenden Ausführungen auf S. 430 verwiesen werden. Aus der Übereinstimmung der genannten Beziehung mit den Beobachtungen folgt, daß die so definierte Einheitlichkeit der Adsorptionsstellen tatsächlich für zahlreiche Absorbentien in einem weiten Adsorptionsbereiche vorhanden sein dürfte.

Es muß noch kurz auf die Bemerkung Polanyis eingegangen werden, daß der Verf. in seiner ersten Arbeit die Begründung nicht berücksichtigt habe, die Berényi[3]) für die erheblichen Diskrepanzen zwischen der Polanyischen Theorie und den Messungen der bereits erwähnten Forscher, vor allem Richardsons, gegeben hat. Demgegenüber weist der Verf. auf seine Ausführungen von S. 408 der zitierten ersten Arbeit hin, aus denen doch wohl seine Auffassung bezüglich der Berényischen Begründungen deutlich zu entnehmen ist; übrigens stimmt die Auffassung des Verf. völlig mit derjenigen Hückels (loc. cit., S. 208 und 209) überein.

II. Die Adsorption von Dämpfen.

Es handelt sich im folgenden darum, die Adsorption von Dämpfen im Zusammenhange mit den Theorien von Polanyi und Langmuir zu diskutieren und gleichzeitig auf einige hierher gehörende neuere Untersuchungen einzugehen, entsprechend einer Bemerkung Polanyis in seiner eingangs erwähnten Kritik.

Daß die reine Adsorption der Dämpfe, also der von Kondensation freie Teil des gesamten Aufnahmeprozesses, an einwandfreien (d. h. gut ausgemessenen und nicht durch starke Säuren vorbehandelten) Oberflächen von Glas und amalgamiertem Silber bis dicht an den Sättigungspunkt heran ebenfalls monomolekular erfolgt, haben Frazer, Patrick und Smith[4]) und anschließend hieran G. H. Latham[5]) nach der Methode von McHaffie und S. Lenher[6]) für zahlreiche polare und nichtpolare Dämpfe gezeigt. Das gleiche fanden K. Herzfeld und J. H. Fraser mit einer optischen Methode Rayleigh und Drude für Wasserdampf bis zum Sättigungspunkte von 21 mm Hg. Außerdem kann noch auf eine große Anzahl älterer Arbeiten hingewiesen werden, die zum größten Teil in dem Literaturverzeichnis der Monographie von O. Blüh und B. Stark[1]) enthalten sind und die zu entsprechenden, allerdings nicht ganz so überzeugenden Ergebnissen wie die eben genannten Autoren gekommen sind.

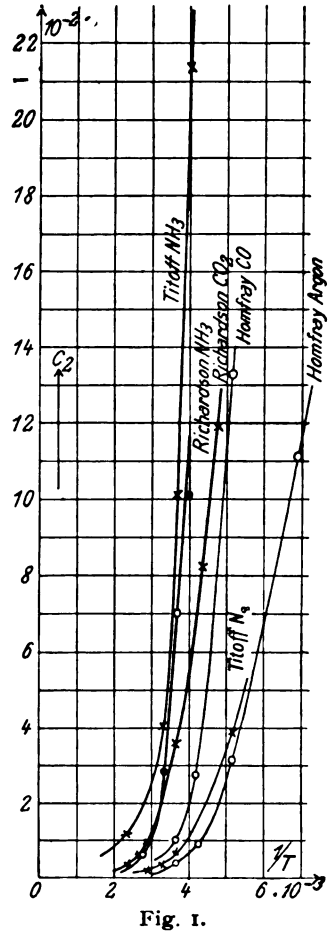


Fig. 1.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von M. Th. Isselstein[2]) widersprechen diesen Befunden nur scheinbar. Denn abgesehen davon, daß das verwendete Glaspulver nicht als unvorbehandelt im Sinne der ersterwähnten Autoren gelten kann, bilden die Unsicherheit der Größe der jeweils wirksamen Oberfläche (gegenseitige Bedeckung der Teilchen) und das Vorhandensein kapillarer Zwischenräume ernste Einwände gegen die Schlußfolgerung der Verfasserin bezüglich der erreichten Schichtdicken. Wenn die Verfasserin meint, daß diese deshalb nicht auf Kapillarkondensation zurück-

[1]) F. Durau, Ann. Physik **87**, 307 (1928).
[2]) W. Kälberer und H. Mark, Ztschr. physikal. Chem. A; Haber-Band, 1928, S. 151.
[3]) L. Berényi, Ztschr. physikal. Chem. **94**, 628 (1920).
[4]) Frazer, Patrik und Smith, Journ. of Physical. Chem. **31**, 905 (1927).
[5]) G. H. Latham, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2987 (1928).
[6]) Mc Haffie und S. Lenher, Journ. Chem. Soc. **127**, 1559 (1925).

[1]) O. Blüh und N. Stark, Die Adsorption. Braunschweig 1929. Siehe auch die Arbeiten von T. Iredale, Phil. Mag. **49**, 603 (1925) und J. Traube und St. Birutowitsch, Koll.-Ztschr. **44**, 233 (1928).
[2]) M. Th. Isselstein, Physikal. Ztschr. **29**, 873 (1928).

Digitized by Google

zuführen seien, weil die Adsorptionsisothermen keinen Knick zeigen, so muß darauf hingewiesen werden, daß die Anfangsdrucke so groß waren, daß das Gebiet monomolekularer Adsorption höchstwahrscheinlich von Anfang an infolge der genannten Umstände überschritten und Kapillarkondensation eingetreten war.

Um nun auf die Arbeiten von F. Goldmann und M. Polanyi[1]), sowie M. Polanyi und K. Welke[2]) einzugehen, so ist vor allem bemerkenswert, daß Polanyi in der ersten Arbeit seine ursprüngliche Theorie erheblich revidiert, indem er seine Annahme weitreichender Adsorptionskräfte und polymolekularer Schichten durch die Langmuirsche Vorstellung vom monomolekularen Charakter der Adsorption ersetzt. Dabei macht er allerdings den Versuch, die übrigen Merkmale seiner ursprünglichen Potentialtheorie mit jener Langmuirschen Vorstellung zu verschmelzen. Dies führt Polanyi zu folgendem Bild von der Adsorption von Dämpfen: Es entstehen zunächst unzusammenhängende (inselförmige), dann zusammenhängende monomolekulare Adsorptionsschichten und hierauf werden die Poren von molekularen Dimensionen vollständig ausgefüllt. Als Grundlage für diese Vorstellung dienen Befunde, die teils von Goldmann und Polanyi, teils von Coolidge, sowie von Gurvitsch stammen, wonach sich die „adsorbierten" Dampfmengen („Benetzungsmengen" in der Bezeichnungsweise Polanyis) cet. par. wie die Dichten der verflüssigten Dämpfe verhalten, also der Zustand des „adsorbierten" Dampfes dem flüssigen zumindest sehr nahe kommt und der „adsorbierte" Dampf einen Raum erfüllt, der für alle untersuchten Dämpfe bei gleichem Adsorbens dieselbe Größe hat. Den Anteil des in den Poren verflüssigten Dampfes schätzen die Autoren auf mindestens 40 bis 50 % der insgesamt aufgenommenen Menge, während sie allerdings an anderer Stelle ihrer Arbeit im Widerspruch hierzu behaupten, daß nach ihren Versuchen zu der Adsorption keine Kondensation hinzugetreten sei. Als Beweis für diese Behauptung führen die Autoren an, daß erstens ihre Adsorptionsisothermen nichts von dem zusätzlichen Anstieg aufweisen, der beim Eintritt der Kondensation zu erwarten wäre, und zweitens, daß der mittlere Porenradius r bei konstantem aufgenommenen Volumen verflüssigt gedachten Dampfes für die verschiedenen Dämpfe nicht konstant sei. Dabei finden sie aber für r mittels der Gleichung von Lord Kelvin vorwiegend Werte in der Größenordnung von 1 $\mu\mu$ und stellen selbst fest, daß für solche Dimensionen die benutzte Gleichung und damit auch die obige Folgerung keine Geltung mehr beanspruchen kann (vgl. auch E. Hückel, loc. cit. S. 281). Auf einige andere fragliche Punkte hat schon Hückel hingewiesen (loc. cit. S. 212).

Die erwähnten Befunde und die Tatsache des Vorhandenseins von Poren, die auf jeden Fall, wie von vielen Autoren gezeigt worden ist, mit den Moleküldimensionen kommensurabel sind, deuten darauf hin, daß auch bei den Versuchen von Goldmann und Polanyi von vornherein die dreidimensionale Kondensation neben der reinen Adsorption mit im Spiele war und daher natürlich kein Knick in den Isothermen entstehen konnte.

Was die Verschiedenheit der Adsorptionsstellen hinsichtlich des Adsorptionspotentials anbelangt, so liefert die Arbeit von Polanyi und Welke eine Bestätigung der seinerzeit vom Verf. geäußerten Vermutung (s. erste Arbeit, S. 411), daß bei der ersten Berührung der entgasten Holzkohle mit dem Versuchsgase oder -dampfe besonders starke Bindungen stattfinden. Wie aus den Untersuchungen der genannten und zahlreicher anderer Autoren hervorgeht, treten tatsächlich im Anfang des gesamten Aufnahmeprozesses extrem hohe Wärmetönungen auf, die an Stellen besonders starker Potentiale entstehen. Für die Entstehung dieser besonders wirksamen Stellen, die nach Anzahl und Potential durch die Temperatur und Dauer der vorangegangenen Erhitzung bestimmt sind, bieten sich mehrere Erklärungsmöglichkeiten dar. Die am nächsten liegende Erklärungsmöglichkeit ist die, daß durch die voraufgehende Erhitzung zum Zwecke der Entgasung der Kohle die in Rede stehenden Stellen einfach freigelegt werden[1]). Dann bleibt aber die Tatsache, daß bei erneuter genügender Erhitzung vielfach Verbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und den Molekülen oder Atomen des Versuchsgases, z. B. CO und CO_2, verdampfen, schwer zu verstehen. Näher liegt es daher, anzunehmen, daß durch die vorangegangene Erhitzung einzelne Kohlenstoffatome aus ihrem Verbande mit den anderen Atomen fast ganz gelöst werden, jedenfalls aber zunächst in der Kohle verbleiben, um bei der ersten Berührung der Kohle mit dem Versuchsgase bzw. -dampfe jene Bindungen von extrem hoher Wärmetönung einzugehen und bei erneuter Temperatursteigerung — gegebenenfalls nach irgendwelchen Zwischenprozessen — in einer regulären Verbindung mit den Gas- oder Dampfmolekülen wegzugehen.

An das eben erörterte Gebiet besonders starker Bindung schließt sich nach steilem Übergange das Gebiet der eigentlichen Adsorption an, das durch die relativ schwachen gewöhnlichen Adsorptionspotentiale gekennzeichnet ist und das für die schwerer kondensierbaren Gase naturgemäß viel größer als für die Dämpfe sein muß. In diesem Gebiete sind allem Anschein nach die Voraussetzungen der Langmuirschen Theorie (also ge-

[1]) F. Goldmann und M. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. **132**, 321 (1928).

[2]) M. Polanyi und W. Welke, Ztschr. physikal. Chem. **132**, 371 (1928).

[1]) Diese Erklärung machen sich z. B. Kälberer und Mark in ihrer oben zitierten Arbeit zu eigen.

Digitized by Google

ringe Reichweite der Kräfte, einigermaßen gleichmäßige Bildungsstellen und Vernachlässigbarkeit der zwischenmolekularen Kräfte) in den Grenzen erfüllt, die durch den Porositätsgrad des Adsorbens, durch die Kondensierbarkeit des Adsorptivs und durch die Versuchsbedingungen gegeben sind. Unter der Gleichmäßigkeit der Adsorptionsstellen hat man naturgemäß keine völlige Identität, sondern nur eine größenordnungsmäßige Einheitlichkeit vor allem hinsichtlich des Potentials zu verstehen, derart, daß die Mannigfaltigkeit der Einzelpotentiale durch einen Durchschnittswert zum Ausdruck kommt.

Die Erklärung, die Polanyi und Goldmann für die sehr großen Unterschiede der Adsorptionspotentiale in den beiden erwähnten Gebieten geben, daß dieser Unterschied nämlich durch die „molekulare Rauhigkeit" des Adsorbens bedingt sei, kann wohl nicht als befriedigend bezeichnet werden, wenn man allerdings auch dem hiermit gemeinten Einfluß, wie aus Untersuchungen von G. M. Schwab und E. Pietsch[1]), sowie von L. R. Luce[2]) hervorgeht, bei vielen Adsorbentien eine gewisse Bedeutung mit zuschreiben muß.

Die Neubearbeitung der ursprünglichen Polanyischen Theorie durch H. H. Lowry und P. S. Olmstead[3]), die in einer Modifizierung des Rechenverfahrens und vor allem in der Verwendung einer leistungsfähigeren Zustandsgleichung besteht, hat bei der Anwendung auf CO_2-Messungen an Holzkohle wohl die erheblichen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment etwas zu vermindern vermocht; indessen wird der Wert dieser von Polanyi erwähnten numerischen Verbesserungen durch die inzwischen notwendig gewordene Revision der Voraussetzungen der Polanyischen Theorie sehr in Frage gestellt.

[1]) G. M. Schwab und E. Pietsch, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 385 (1929), ferner Ztschr. Elektrochem. **35**, 135 (1929).

[2]) L. R. Luce, „Étude de l'influence de la courbure des solides sur les phénomènes chimiques et ...". Ann. de Phys. **11**, 167 (1929).

[3]) H. H. Lowry und P. S. Olmstead, Journ. physical. Chem. **31**, 1601 (1927).

Zusammenfassung.

Im ersten Abschnitt vorliegender Arbeit werden einige Bedenken Polanyis und Hückels hinsichtlich der Gültigkeit der Langmuirschen Theorie für die Adsorption der Gase an festen Adsorbentien entkräftet, sowie nochmals die Berényischen Erklärungsversuche bezüglich der erheblichen Abweichungen zwischen der Theorie Polanyis und den Messungen verschiedener Forscher erörtert.

Im zweiten Abschnitt wird dargelegt, daß auch für die Adsorption der Dämpfe die Langmuirsche Theorie, wie zahlreiche Untersuchungen beweisen, innerhalb der Grenzen Gültigkeit hat, die einerseits durch das Gebiet besonders starker Bindungen (extrem hoher Wärmetönungen) und andererseits durch die Erscheinungen der zwei- und dreidimensionalen Kondensation — die teils von Anfang an, teils erst bei höheren Dichten stattfinden kann — gegeben sind. Zugleich werden einige hierher gehörende Untersuchungen der letzten Zeit diskutiert.

Berlin, Anfang April 1929.

(Eingegangen 10. April 1929.)

GRUNDLAGEN DER POTENTIALTHEORIE DER ADSORPTION.

Von *M. Polanyi.*

Die vorangehende Mitteilung von H. Zeise (zu der ich im übrigen hier nicht Stellung nehmen möchte), sowie auch die Äußerungen anderer Autoren über den gleichen Gegenstand erwecken den Eindruck, daß die Grundlagen der Potentialtheorie, die ich zur Behandlung der Adsorption verwendet habe, zum Teil mißverständlich aufgefaßt worden sind. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Beziehung dieser Theorie zur Reichweite der Adsorptionskräfte. Es sei mir daher gestattet, diesen Zusammenhang mit einigen Worten zu erläutern.

Ausdrückliche Voraussetzungen der Theorie sind[1]):

1. Die Adsorptionskräfte sind unabhängig von der Temperatur.

2. Die Adsorptionskraft, die auf ein adsorbiertes Molekül in einem bestimmten Punkt wirkt, ist unabhängig davon, ob der Nachbarbereich durch irgendwelche adsorbierten Moleküle erfüllt ist oder nicht.

3. Die Adsorptionskräfte lassen die inneren Kräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken, unbeeinflußt; daher bleibt dieselbe Zustandsgleichung, die der adsorbierte Stoff im gewöhnlichen Zustande befolgt, auch auf die adsorbierte Schicht anwendbar.

Die Voraussetzungen 1. und 2. hat bereits vor mir A. Eucken eingeführt und verwertet; mein Beitrag bestand darin, die in der Voraussetzung 3. gelegene Approximation zu prüfen. In ihrer Verwendung liegt der grundsätzliche Unterschied gegenüber dem Ansatz von Langmuir, der die Wirkung der Kohäsionskräfte zwischen den adsorbierten Molekülen vernachlässigt.

Weitreichende Adsorptionskräfte oder vielfach molekulare Adsorptionsschichten sind also in den Beziehungen, die ich abgeleitet habe, explizite nicht vorausgesetzt. Wenn es für die Theorie dennoch nicht gleichgültig ist, ob die Kräfte weitreichend sind oder nicht, so liegt es daran, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Voraussetzung 3. mit ausreichender Näherung zutrifft, bei weitreichenden

[1]) Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft 1921, S. 171.

Digitized by Google

Kräften zweifellos größer ist als bei nahwirkenden. Die Näherung, die ich verwende, wird also roher erscheinen, wenn die Adsorption monomolekular ist, als wenn sie aus vielen Molekülschichten besteht. Dies ist der Standpunkt, der in der Arbeit mit F. Goldmann zum Ausdruck kommt.

Übrigens sei erwähnt, daß die Frage, wieweit es möglich ist, die gewöhnliche Zustandsgleichung und mit dieser die Potentialtheorie auch auf monomolekulare Schichten anzuwenden, schon vor mehreren Jahren zur Diskussion gestellt worden ist[1]).

[1]) A. Eucken, Ztschr. Elektrochem. 28, 6 (1922); M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 28, 110 (1922).

Eine weitere Besprechung der Frage erschien jedoch unzeitgemäß, solange es an ausreichendem Material fehlte, um die Theorie zu prüfen. Erst nachdem die neuen Messungen von A. S. Coolidge, F. Goldmann, W. Heine, K. Welke mir die Überzeugung gegeben haben, daß die Theorie trotz der rohen Vereinfachungen, die sie einführt, doch eine naturgemäße Auffassung ist, habe ich bei der Erörterung dieser neuen Ergebnisse Gelegenheit genommen, die Anwendung der Theorie auf monomolekulare Schichten zu besprechen.

(Eingegangen 1. Juni 1929.)

ÜBER EINE MESSMETHODE DES LUMINISCENZLICHTES.

Von *J. Plotnikow.*

Zwecks Lösung eines Problems war es notwendig, Fluorescenzlicht quantitativ zu messen. Die bisherigen Methoden schienen mir dazu nicht besonders geeignet zu sein, und es mußte eine andere ausgearbeitet werden. Da mir bei vielen optischen Messungen, wie z. B. bei Bestimmung des Transparenz des Lichtpauspapiers, der Schwarzschildschen Konstante bei photographischen Platten,

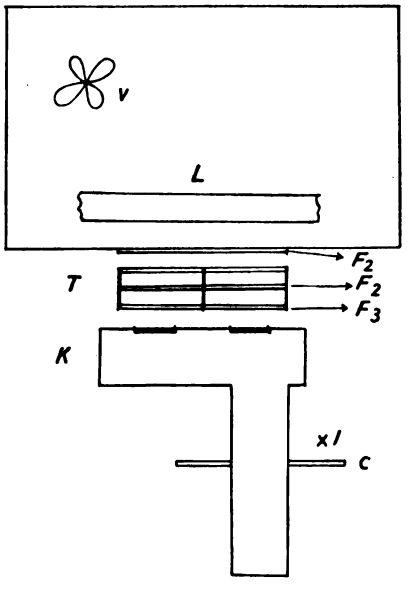


Fig. 1.

der Durchlässigkeit der Grauplatten, Kontrolle der Homogenität der Farblichtfilter, Bestimmung der Durchlässigkeit der Metalldrahtnetze usw. das Polarisationscolorimeter von Krüß (Hamburg) gute Dienste[1]) geleistet hatte, so lag es nahe, diesen Apparat auch für die Luminiscenzmessungen aller Art, wie Fluorescenz, Phosphorescenz, Chemiluminiscenz, Triboluminiscenz, Bakterienleuchten usw. anzupassen. Da dieser Versuch gut gelungen ist und auch für andere Forscher von Interesse sein könnte, so hielt ich es für angebracht, diese Methode kurz zu beschreiben und der Öffentlichkeit zu übergeben.

[1]) Siehe die entsprechenden Kapitel in Plotnikows, Photochemische Versuchstechnik, 2. Aufl. Leipzig, Akad. Verlagsges. (1928).

Man verwendet dazu nur den oberen optischen Teil des Instruments, der leicht abschraubbar ist, und stellt ihn horizontal auf eine optische Bank auf. In speziellen Fällen kann es auch in vertikaler Lage gebraucht werden. Auf derselben optischen Bank wird die Quarzlampe und Gefäße mit den entsprechenden Lichtfiltern aufgestellt. In der Fig. 1 ist die schematische Zeichnung des Apparates (von oben gesehen) angegeben.

L bedeutet die Quarzlampe, die sich in einem Kasten befindet. Derselbe hat oben einen aufklappbaren Deckel, von wo aus die Zündung der Lampe erfolgt. Der Regulierwiderstand befindet sich außen. Im Inneren des Kastens befindet sich ein kleiner Elektroventilator *v*, dessen Rotationsgeschwindigkeit man variieren kann. Man wählt die Geschwindigkeit so, daß die Lampe genügend gekühlt wird, aber keinen Quecksilberniederschlag im Rohre ergibt. Vorn am Kasten in der Höhe des optischen Apparats befindet sich eine Öffnung, die mit dem gewünschten Filter F_1 verschlossen wird. Dicht an dem Filter befinden sich die Flüssigkeitströge *T* von den erforderlichen Schichtdicken. Da die Schichtdicken von 1 mm bis 2 bis 3 cm und mehr variieren können, so müssen zwei bis drei Gestelle dazu gemacht werden, damit man die verschiedenen Größenkategorien von Trögen einstellen kann; dabei muß dafür gesorgt werden, daß die Zwischenräume zwischen Filter *F*, dem Gefäße *T* und dem Apparat *K* immer wie möglichst klein bleiben. Da die Lampe, das Gefäßengestell und der optische Teil auf der optischen Bank leicht verstellt und fixiert werden können, so ist die oben angeführte Bedingung leicht erreichbar. Was die Gefäße anbetrifft, so können hier, je nach Bedarf, Versuchsbedingungen und Charakter der zu untersuchenden Substanz, verschiedene Arten angewandt werden.

Digitized by Google

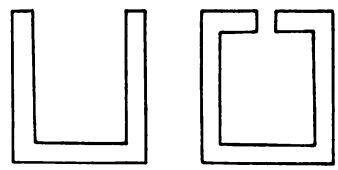
Für größere Schichtdicken von 1 bis 3 cm können die runden verschiebbaren Röhren von dem Spektralphotometer oder die kleinen Zeißschen Porzellanfiltergefäße oder die Leyboldschen planparallelen viereckigen Gefäße verwendet werden. Je nach der Form der Gefäße ändert sich auch die Form des Gestells. Der optische Teil des Polarisationscolorimeters von Krüß ist ebenfalls auf einem beweglichen Gestell fest montiert. Zwecks besserer Ablesung ist sein Teilungskreis mit einem größeren und durchsichtigen Celluloidkreis C vertauscht. Hinter diesem befindet sich ein kleines Lämpchen l, das mit Hilfe eines kleinen Transformators an das Leitungsnetz angeschlossen und mit einem Taster verbunden ist. Beim Ablesen wird das Lämpchen angezündet. Die Messungen geschehen auch hier nach der bekannten Vertauschmethode[1]), die alle Apparaturungleichheitsfehlerquellen praktisch eliminiert[2]).

Was die planparallelen Gefäße anbetrifft, so können sie, wie gesagt, je nach Bedarf und Wunsch von verschiedenen Formen sein. Die Herstellung der Gefäße mit sehr kleinen Schichtdicken bereitet manche Schwierigkeiten. Es kann eine folgende Herstellungsmethode, die für die meisten Zwecke genügend ist, empfohlen werden.

Man schneidet aus einer Masse „Herolyth", die sich sehr leicht mechanisch bearbeiten läßt und dabei in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, Platten von der gewünschten Dicke, etwa 1, 2 usw. mm, aus, poliert sie planparallel und bestimmt mit einem Dickemesser genau ihre Dicke und sägt dann verschiedene Formen, siehe Fig. 2, aus. Dann bedeckt man diese Platten von beiden Seiten mit planparallelen Platten aus gutem optisch homogenem Glas und verkittet sie so, daß keine Schichtdickenänderung infolge des Eindringens des Kittes in den Zwischenraum zwischen Glas und der Masse, eintritt.

Als Kitte können die Zelluloidlösungen in Aceton, Kanabalsam in Xylol empfohlen werden. Man kann von außen die Ränder noch mit Picein bekleben und das ganze Gefäß mit einem Messingrahmen umgeben.

Es können auch Doppelgefäße oder dreifache Gefäße auf diese Weise leicht konstruiert werden. Je nach Bedarf werden manche von den Gefäßwänden aus irgendeinem Filterglas von Schott oder Sendlinger Optische Glaswerke (SOG) gemacht werden. Ich erläutere das an einem Beispiele näher. Man will z. B. die Fluorescenz von Äskulin quantitativ untersuchen. Man stellt vor der Lampe das 4 mm dicke „Ultraviolettschwarzglasfilter" von den Sendlinger Optischen Glaswerken, der nur die Linie 366 mμ im Ultraviolett durchläßt und somit als ein monochromatisches Filter wirkt. Durch diese Strahlen wird eine hellblaue Fluorescenz erregt, die sehr leicht meßbar ist. Ist z. B. die Aufgabe gestellt, die Lichtabsorptionskonstante für diese Wellenlänge für Äskulin oder beliebigen anderen Substanz zu bestimmen, so nimmt man ein Doppelgefäß, bei dem die mittlere Wand aus demselben, aber dünneren Glas, etwa 2 mm, gemacht ist (Filter 2, Fig. 1). In dem ersten Gefäß wird Äskulin oder eine andere Substanz von schwächeren Konzentrationen, die einen Teil des ultravioletten Lichtes durchlassen, genommen, und in dem zweiten befindet sich eine stark konzentrierte Lösung von Äskulin, die schon in sehr dünnen Schichten von etwa 0,1 mm das ganze Licht absorbiert. In dem ersten Gefäß erstreckt sich deshalb die Fluorescenz über das ganze Gefäß, in dem zweiten ist sie ganz dicht an der Oberfläche konzentriert und stellt eine leuchtende Wand dar. Die Leuchtkraft dieser Wand ist von der Stärke



Absorptionsgefäße.
Fig. 2.

des von der ersten Lösung durchgelassenen Lichtes abhängig. Damit aber bei der Messung dieser Intensität das Fluorescenzlicht des ersten Gefäßes nicht störend wirkt, wird eben der zweite Filter F_2 als Mittelwand genommen, der das ultraviolette Licht ungestört durchläßt, aber das sichtbare Fluorescenzlicht der ersten Gefäße auslöscht. Mit Hilfe derartiger Filterkombinationen kann in jedem Spektralgebiet die Luminiscenz selbst, und mit ihrer Hilfe auch die Lichtabsorptionskonstanten gemessen werden.

Die Prüfung des Apparates kann am besten mit Hilfe eines feinen geschwärzten Metalldrahtnetzes durchgeführt werden. Man nimmt dazu Drahtnetze aus Kupfer oder Nickel (etwa 25 bis 50 Maschen pro Quadratzentimeter), die noch mit Mattschwarzlack geschwärzt werden. Derartige Drahtnetze, die man auch als neutrale Metallgraufilter bezeichnen kann, werden von der Firma F. Köhler, Leipzig, geliefert. Da bekanntlich diese Drahtnetze das Licht aller Wellenlängen gleichmäßig abschwächen[1]), so repräsentieren sie, man kann sagen, eine ideale Abschwächungsmethode, und stellen somit einen idealen neutralen Graufilter dar. Man bestimmt zuerst den Abschwächungskoeffizienten des Drahtnetzes mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens-Grünbaum oder mit beliebigem anderen optischen Instrument, der eine gleiche Genauigkeit ergibt. Dann bestimmt man dasselbe mittels unseres Fluoremeters. Stimmen die mitt-

[1]) Siehe Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik (1928).

[2]) Dieser Apparat ist von der Firma F. Köhler, Leipzig, in den Handel gebracht.

[1]) Siehe Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik loc. cit.

Digitized by Google

leren Werte von mehreren Messungen miteinander mit einer Fehlergrenze unter 1 % überein, so heißt das, daß unser Apparat den an ihn gestellten Anforderungen gewachsen ist. Zur Bestimmung dieser Konstante wird das Licht der Quarzlampe mit dem Ultraviolettfilter abgeschirmt, so daß nur die Linie 366 mμ in Frage kommt und in beiden Glaströgen (linken und rechten) werden stark und gleich konzentrierte Lösungen von Äskulin oder Chininsulfat eingegossen. Man bekommt dann zwei gleich stark leuchtende Flächen von etwa 0,1 mm Schichtdicke. Bei der Stellung des Nikols bei 45° sind die beiden Felder gleich hell. Stellt man jetzt vor einem Trog das Drahtnetz ein, so wird das Feld dunkler und man muß auf einen anderen Winkel einstellen, um gleiche Helligkeit der beiden Felder zu erreichen. Stellt man das Drahtnetz vor den anderen Trog, so werden die gleichen Helligkeiten bei einem anderen Winkel erreicht. Aus diesen beiden Winkeln α und α_1 nach der Formel der Vertauschmethode[1]) läßt sich die Abschwächungskonstante ε berechnen. Zur Illustration sei hier in der Tabelle 1 ein Meßprotokoll wiedergegeben.

Tabelle 1.

Drahtnetz links		Drahtnetz rechts	
Ablesungen		Ablesungen	
rechts	links	rechts	links
31,4	32,3	62,2	63,6
31,3	32,5	62,3	63,8
30,6	33,0	61,0	63,0
30,9	32,0	62,2	63,2
31,0	31,9	61,5	63,0
31,2	32,4	61,9	63,3
Mittel 31,8°		Mittel 62,6°	

Daraus läßt sich die Abschwächungskonstante ε nach der Vertauschformel

$$\varepsilon = \log \mathrm{tg}\, \alpha_2 - \log \mathrm{tg}\, \alpha_1$$

gleich

$$\varepsilon = 0{,}493$$

berechnen.

Das heißt, daß das Netz- oder Graufilter nur 32,13 % des einfallenden Lichtes durchläßt.

[1]) Siehe Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik loc. cit.

In der Tabelle 2 sind die Messungen für eine Reihe von Drahtnetzen, die mit dem Spektralphotometer und dem Fluorometer ausgeführt sind, wiedergegeben.

Tabelle 2.

Nr. des Drahtnetzes	ε-Werte, bestimmt mit dem Spektralphotometer	Fluorometer	Fehler in %
1	0,507	0,493	+ 2,8
2	0,554	0,560	− 1,1
3	0,538	0,535	+ 0,6
4	0,509	0,517	− 1,6
5	0,520	0,522	− 0,4
6	0,603	0,601	+ 0,4
7	0,636	0,644	− 1,6
8	0,636	0,629	+ 1,1
9	0,656	0,659	− 0,6
10	0,714	0,703	+ 1,5
			Mittel + 0,12 %

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Fehler keinen Gang zeigen, sondern nach beiden Seiten hin mit einem Maximum von etwa 1,5 % schwanken. Der durchschnittliche Fehler ist unter ½ %.

Will man noch genauere Werte bekommen, so muß man mit jedem Netz mehrere Messungsreihen mit jedem Apparat machen.

Damit ist der Beweis erbracht, daß diese Methode der Messung von jedem Luminiscenzlicht, sei es Fluorescenz, Phosphorescenz, Chemiluminiscenz, Triboluminiscenz, Bakterienleuchten usw. allen Anforderungen, die einer quantitativen Methode gestellt werden können, vollständig gewachsen ist.

Kurze Zusammenfassung und Schluß.

Es ist mit Hilfe des Polarisationscolorimeter von Krüß, eine quantitative Methode zur Messung jedes Luminiscenzlichtes, wie Fluorescenz, Phosphorescenz, Chemiluminiscenz, Triboluminiscenz, Bakterienleuchten usw. ausgearbeitet worden, die vollständig allen Anforderungen gewachsen ist.

Zagreb, den 9. April 1929, Phys.-chem. Institut der technischen Fakultät der Universität.

(Eingegangen: 15. April 1929.)

APPARATUR FÜR STARKES ULTRAVIOLETTES UND ULTRAROTES LICHT UND ÜBER DAS PHOTOGRAPHIEREN MIT WÄRMESTRAHLEN.

Von *J. Plotnikow.*

Seit 1925 wird in meinem Institute mit starkem ultravioletten und ultraroten Lichte gearbeitet, und da hat sich mit der Zeit von selbst eine Apparatur zur bequemen Herstellung und Hantierung mit diesen Strahlen herausgebildet. Da diese Apparate auch für die breite Öffentlichkeit und besonders für Lichttherapeuten, Biologen, Botaniker, Kriminalisten, Nahrungsmittelchemiker und Photochemiker von Interesse sein könnten, so hielt ich es für angebracht, dieselben kurz zu beschreiben und der Öffentlichkeit zu übergeben. Es sind bisher drei Typen: für starken und für schwachen Strom und für starkes Sonnenlicht ausgearbeitet worden; sie tragen die verkürzten Bezeichnungen UVR-Lampen, Groß- und Kleinmodell und Luminoskop.

Digitized by Google

UVR-Großmodell.

In der Fig. 1 ist die schematische Skizze dieser Lampe angegeben. In einem soliden lichtdichten Gehäuse befindet sich ein regulierbares Stativ für Kohlenbogenlicht von 100 bis 200 A. Das Gehäuse besteht aus zwei Teilen, die man zwecks Kohleneinstellung leicht nach Bedarf auseinanderschieben kann; man kann die beiden Teile auch ganz auseinandernehmen, falls man die Lampe ganz entfernen will. Die Lampe wird mit der Hand von außen reguliert. Die Lichtöffnung im Gehäuse ist mit einem temperaturbeständigen Glas *Ss*, das auch Ultraviolett bis 300 mμ durchläßt, bedeckt, weil die Görz-Beck-Kohlen, die hier verwendet werden, Metall ausspritzen. Dann folgt ein Wasserkühlgefäß *K* aus Nickel, daß von einer Seite mit demselben Glas und von anderer Seite mit einem beliebigen Schottschen Lichtfilterglas (Ultraviolett, Ultrarot usw., Preisliste 4213) mittels Schrauben und Gummiringen wasserdicht verschlossen ist. Durch das Gefäß fließt gewöhnlich Leitungswasser durch; nach Bedarf kann auch destilliertes Wasser genommen werden oder wird auch ganz ohne Wasser gearbeitet, falls es sich um äußerste Wärmestrahlen handelt, die von Wasser schon absorbiert werden. In dem letzten Falle müssen die Versuche kurzdauernd sein, um das Lichtfilter vor Springen zu schützen; es ist auch ratsam, dasselbe mit einem elektrischen Ventilator noch zu kühlen. Dem Kühlgefäß folgt ein verstellbarer Kondensor aus ultraviolettdurchlässigem Glas, und endlich ein um die Achse verstellbarer Spiegel *Sp*, der die Strahlen nach allen Richtungen ablenken kann. Alle diese Bestandteile sind leicht abnehmbar; man kann nach Wunsch ohne Kondensor oder ohne Spiegel oder ohne Kühlgefäß experimentieren.

Stellt man das ultraviolette Filter UG 2 oder UG 1 ein, so kann man im großen Auditorium die wunderschönen Fluorescenzversuche ausführen, die von mir seinerzeit schon beschrieben worden sind[1]). Stellt man das rote und Wärmefilter RG 5 ein, so kann man nach meiner Methode Schattenphotographien auch mit Hilfe der Wärmestrahlen herstellen. Will man die roten Strahlen ganz eliminieren und nur mit Wärmestrahlen arbeiten, so nimmt man die Filterkombination: Rot RG 5 + Blau RG 7, die nur Wärmestrahlen von 1000 mμ bis 3000 mμ mit einem Maximum bei etwa 2600 mμ durchläßt. Nimmt man das orange Filter OG 2 oder OG 3 und betrachtet die Hand durch dieses, so sieht man deutlich die Blutadern und keine Knochen. Für die Fixierung der Wärmestrahlen benutzt man die Eastman-Kodakschen „infra red sensitiv"-Platten. Als Ergänzung

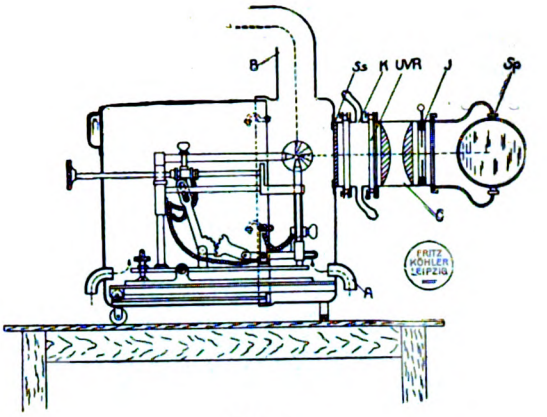


Fig. 1.

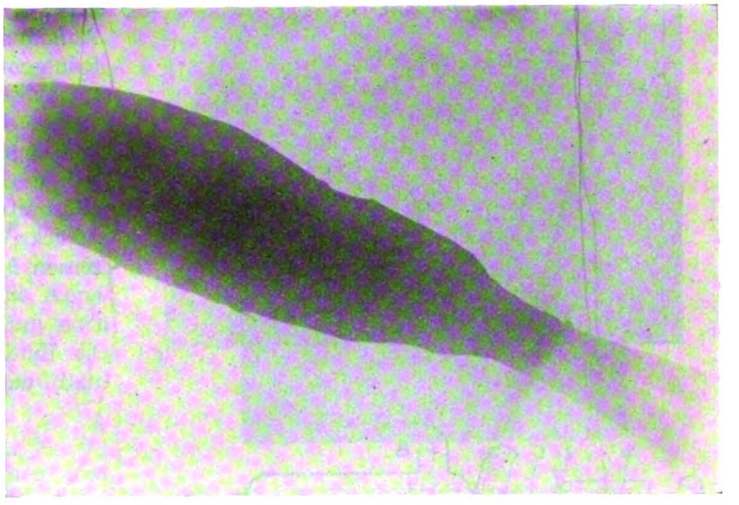


Fig. 2.

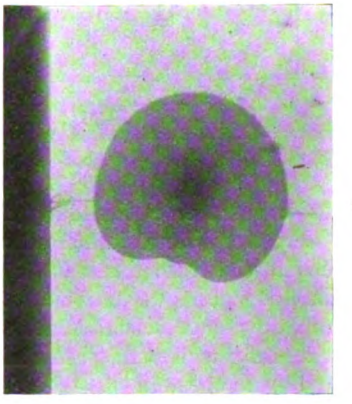


Fig. 3.

[1]) J. Plotnikow, Photochemie für Mediziner, Verlag G. Thieme, Leipzig 1928; P. Dankwortt, Luminescenzanalyse im ultravioletten Lichte, Akad. Verlag, Leipzig 1928; vgl. auch „Über Fluorescenzphotographien der Fossilien", die Abhandlung von Seeger, Umschau 32, 134, Heft 7 (1928).

Digitized by Google

zu der früheren Abhandlung[1]) und den früher gemachten Schattenphotographien mit den Wärmestrahlen seien hier noch einige neue Aufnahmen beigefügt.

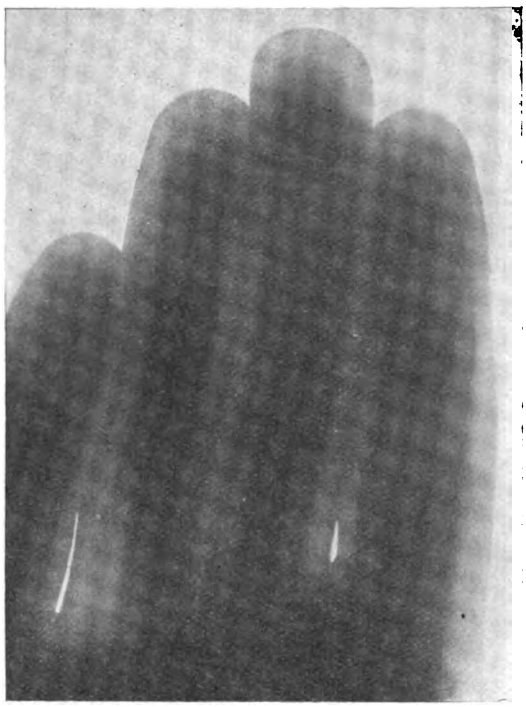


Fig. 4.

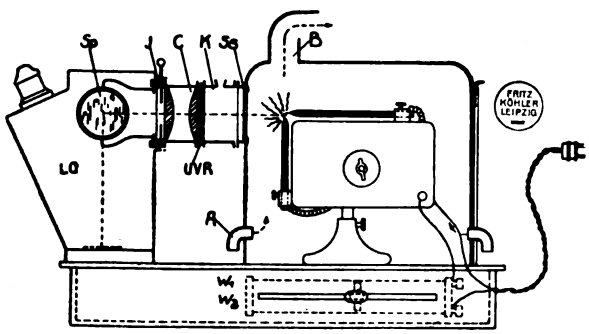


Fig. 5.

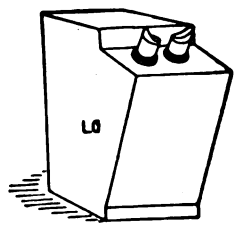
So stellt die Fig. 2 eine Abbildung eines Fisches dar, durch den die Wärmestrahlen durchgegangen sind. Man erhält wiederum das bekannte Bild, nämlich, daß die Knochen gut und die weichen Teile schlecht durchlässig sind. Deshalb nimmt der Schatten mit der Dicke des Fisches zu. Ein Faden, der aus organischen Fasern besteht, ist ebenfalls schlecht durchlässig. Die Fig. 3 stellt einen Schnitt einer Kirsche dar. Der Kirschkern, der nicht aus Kalziumsalzen, wie die Tier- oder Menschenknochen, sondern aus faserigen organischen Bestandteilen zusammengesetzt ist, läßt schlechter als das Fleisch die Strahlen durch. Diese Schatten-Wärmestrahlphotographien sind ein eben entdecktes, noch ganz unerforschtes Gebiet und man kennt noch nicht die Versuchsbedingungen, bei denen die gewünschten Details schärfer hervortreten können. Diese sind von der Wellenlänge, ihrer Intensität, Expositionsdauer, Art der Sensibilisierung der Platten mit Ammoniak, d. h. von seiner Konzentration, Reinigkeit, Temperatur und Dauer des Badens stark abhängig. So z. B. kann man je nach Versuchsbedingungen, besonders der Sensibilisierung, einen Handabdruck einmal ganz ohne Knochenschatten und ein anderes Mal wieder mit ihnen erhalten. Der erste Fall ist in der zitierten Abhandlung angeführt, und hier ist wiederum in der Fig. 4 eine unter anderen Versuchsbedingungen ausgeführte Aufnahme angegeben, die eine deutliche, an ein Röntgenbild erinnernde Knochensilhouette ergibt[1]).

Diese Apparatur in Kombination mit einer optischen Bank kann auch für quantitative Untersuchungen aller Art verwendet werden[2]).

Die ersten praktischen Anwendungen dieser Wärmephotographiemethode für medizinische Zwecke wurden mit Erfolg von Professor der internen Medizin A. Gigon[3]), Basel, angewendet.

UVR-Kleinmodell.

Es ist ein großer Irrtum, wenn man glaubt, daß, um Fluorescenzerscheinungen hervorzurufen, unbedingt die Quarzlampe notwendig ist. Das Ultraviolettfilter, das das dazu notwendige ultraviolette Licht liefert, läßt nur bis 300 mμ durch, und bis zu dieser Grenze geben die Kohlenbogenlampen und auch Sonnenlicht das nötige Ultraviolett. Am geeignetsten sind natürlich die Görz-Beck-Kohlen, weil sie in diesem Gebiete ein intensives Licht ergeben. Da dieselben das ultraviolette Licht auch bei verhältnismäßig kleinen Stromstärken liefern, so lag es nahe, diesen Kohlenbogen zur Konstruktion einer Lampe zu verwenden, die auch für kriminalistische Zwecke wegen ihrer Transportabilität, Leichtigkeit und Billigkeit zu gebrauchen wäre. Es ist einleuchtend, daß sie auch für jeden anderen Zweck da gebraucht werden kann, wo man keinen starken Strom besitzt. Daß die Leuchteffekte hier viel schwächer, manche vielleicht auch gar nicht auftreten werden, ist klar.



[1]) J. Plotnikow, Fortschritte der Röntgenstrahlen **38**, 531 (1928); vgl. auch den Vortrag in der Hamburger Tagung der Naturforscher und Ärzte: Photochemie im Dienste der Biologie und Lichttherapie, Strahlentherapie **31**, 213 (1929).

[1]) Die photographischen Aufnahmen wurden von meinem Assistenten Prof. Splait ausgeführt, dem ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

[2]) Vgl. J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, 2. Aufl., Akad. Verlag, Leipzig 1928.

[3]) Private briefliche Mitteilung von Prof. Gigon.

Digitized by Google

Die Konstruktion, wie es aus der Fig. 5 ersichtlich, ähnelt sehr stark dem UVR-Großmodell. Nur ist hier eine kleine Lampe mit 3 mm dicken Görz-Beck-Kohlen benutzt worden. Die Vorschaltglasplatte, Kühlgefäß mit Filter aus Porzellan, Kondensor, Spiegel sind dieselben, nur von kleineren Dimensionen. Das ganze ist auf einer Platte montiert, auf der sich Regulierwiderstände befinden, die für 220 oder 110 Volt Netzspannung angepaßt sind und im Maximum einen Strom von 5 A durchlassen. Da die Görz-Beck-Kohlen auch eine starke Überlastung bis 15 A zulassen, so kann man auch einen stärkeren Strom von einer anderen Stromquelle unter Ausschaltung der Regulierwiderstände benutzen. Dann bekommt man bedeutend stärkere Effekte. Es ist eine Vorrichtung getroffen, die uns gestattet, die Luminescenzerscheinungen auch beim Tageslicht beobachten zu können, deren Konstruktion aus der Zeichnung klar ersichtlich ist. Die beiden Lampenkonstruktionen wurden nach meinen Angaben von der Firma F. Köhler[1]), Leipzig-Connewitz, technisch ausgearbeitet und in den Handel gebracht. Falls man eine Ultraviolettbelichtung in den Räumen braucht, wo kein elektrischer Strom vorhanden ist, z. B. in Kellern, im Walde usw., speziell bei Kriminalfällen, so kann man als Lichtquelle eine Böhmer-Magnesium-Lampe[2]) nehmen. Entsprechend muß die Apparatur dann ausgearbeitet werden. Man kann nach Wunsch auch Einrichtungen anbringen, die das Photographieren der leuchtenden Gegenstände gestattet.

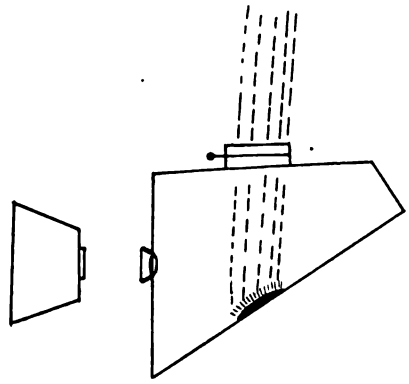


Fig. 6.

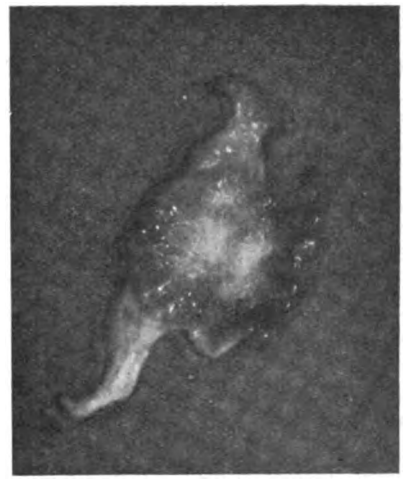


Fig. 7.

Luminoskop.

Auf Reisen in den sonnigen südlichen und tropischen Gegenden bedarf man öfters dieser Methoden zu photochemischen, biologischen, archäologischen, paläontologischen usw. Untersuchungen aller Art. Die Lichtquelle ist ja da die Sonne, die uns in diesen Gegenden in Fülle Wärme- und ultraviolette Strahlen liefert. Es fehlt nur die Apparatur dazu. Diesem Übel abzuhelfen ist heutzutage nicht mehr schwer. Man benutzt dazu dieselbe Apparatur, wie beim UVR-Kleinmodell, bei dem statt des Bogenlampengehäuses ein Lichtfiltergestell für Sonnenlicht angebracht ist. Dieser Apparat, den man Luminoskop oder Fluoroskop bezeichnen kann, ist in der Fig. 6 abgebildet. Er besteht aus einem Holzkasten, in dem an einer Seite ein Lichtfilter (Ultraviolettfilter) mit Irisdiaphragma und Abblendevorrichtung, und an der anderen Seite zwei Gucker mit Lupen sich befinden. An Stelle von Gucker kann auch eine

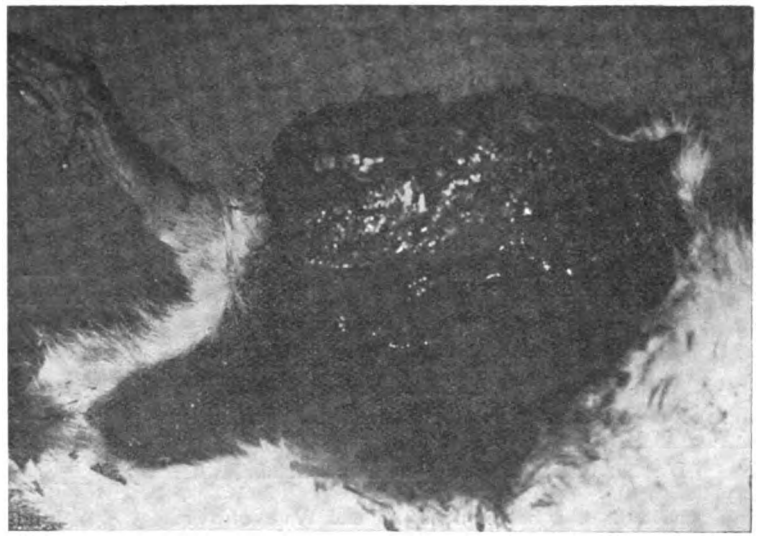


Fig. 8.

[1]) Siehe Mitteilung 77 vom Jahre 1929 der genannten Firma.

[2]) Boehm-Werke, Berlin W 35, Potsdamer Str. 104.

Digitized by Google

Vorrichtung angebracht werden, die es gestattet, den photographischen Apparat aufzustellen und die leuchtenden Objekte zu photographieren. Seitwärts befindet sich ein lichtdicht verschließbarer Deckel, durch den man die zu untersuchenden Gegenstände in den Kasten einbringen kann. Man kann auf diese Weise bei Tageslicht alle Gegenstände auf ihre Fluorescenzfähigkeit prüfen. Man kann den Apparat nach Wunsch auf allerlei Art modifizieren. Von der Firma Köhler, Leipzig, die die Ausarbeitung auch dieser Apparate übernommen hat, werden nach Wunsch die verschiedensten Modifikationen, die für speziellere Fälle angepaßt sind, geliefert. Auch in diesem Falle kann die Boehmer-Magnesiumlampe verwendet werden.

In den Fig. 7 und 8 sind die in meinem Institute mit UVR-Großmodell von Dr. med. J. Körbler (von der Chir. Kl.) gemachten Fluorescenzphotographien von Krebs in Frauenbrust und bei einer infizierten Maus. Die hell leuchtenden Stellen sind die, wo der Krebs im Anfangsstadium seiner Entwicklung sich befindet.

Kurze Zusammenfassung und Schluß.

Es sind drei Apparatetypen zur Herstellung von starkem ultravioletten und ultrarotem Lichte zwecks Untersuchungen mit Hilfe der Fluorescenzerregung und Wärmeschattenphotographien beschrieben. Als Lichtquellen werden Görz-Beck-Kohlenbogenlicht und starkes Sonnenlicht und Magnesiumlicht benutzt. Diese Apparate, genannt UVR-Groß- und Kleinmodell und Luminoskop, eignen sich für biologische, medizinische, photochemische, paläontologische, archäologische und kriminalistische Untersuchungen aller Art.

Zagreb, den 9. April 1929, Phys.-chem. Institut der Technischen Fakultät der Universität.

(Eingegangen: 15. April 1929.)

DIE ROTATIONSDISPERSION OPTISCH-AKTIVER AMMONIUMSALZE.

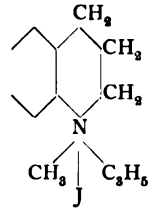
Von *E. Wedekind* und *G. L. Maiser.*

(57. Mitteilung[1]) über das asymmetrische Stickstoffatom).

Während bei zahlreichen Verbinduungen, deren optische Aktivität auf der Anwesenheit von asymmetrischem Kohlenstoff beruht, die Rotationsdispersion, insbesondere die Erscheinung der Anomalie derselben studiert worden ist[2]), liegen in der Reihe der Verbindungen, deren Drehungsvermögen ausschließlich auf asymmetrischen Stickstoff zurückzuführen ist, keine entsprechenden Beobachtungen vor, insbesondere ist nicht bekannt, ob hier auch anomale Rotationsdispersion vorkommt. Wir haben diese Lücke auszufüllen gesucht mit Hilfe einiger aktiver asymmetrischer Ammoniumsalze, die dem einen von uns aus seinen langjährigen Untersuchungen auf diesem Gebiete zur Verfügung standen.

Als Untersuchungsobjekt wählten wir zunächst diejenige Base, die s. Z. zuerst in den optisch-aktiven Modifikationen gewonnen wurde, und mit deren Salzen die meisten physiko-chemischen Untersuchungen angestellt worden sind, nämlich das d. bezw. l-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid[3]), das entsprechende d-Camphersulfonat, das zugehörige Nitrat und endlich auch die freie Ammoniumbase. In keinem Falle konnte eine anomale Rotationsdispersion beobachtet werden, auch ein Einfluß der Lösungsmittel ließ sich nicht feststellen. Die Kurven zeigten stets einen normalen Verlauf. Das einzig Bemerkenswerte ist, daß das Nitrat und die freie Base in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln nach dem Blau zu besonders ansteigende Kurven zeigen.

In zweiter Linie haben wir das jüngst von uns aktivierte[1]) aber leicht racemisierbare Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid



in acetonischer[2]) Lösung gemessen, für den Fall, daß die sonst so selten vorkommende Neigung zur echten Autoracemisation vielleicht Anlaß zu anomaler Rotationsdispersion gäbe. Aber auch hier zeigte sich ein durchaus normales Verhalten. Dasselbe gilt übrigens auch für die beiden stereoisomeren N-Propyl-tetrahydroisochinolinium-jodid-essigsäure-l-menthylester[3]), die neben asymmetrischem Stickstoff noch je ein Kohlenstoffatom enthalten.

[1]) Die letzte Mitteilung, s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2471 ff. (1928).

[2]) Näheres s. u. bei Großmann und Wreschner, „Die anomale Rotationsdispersion", Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge. Heft 26 (1921).

[3]) W. J. Pope und Peachey, Journ. Chem. Soc. **77**, 1127 (1891); 79, 828 (1901); E. Wedekind Ztschr. f. physikal. Chemie. **45**, 235 ff. (1903); vgl. auch diese Zeitschrift 1906, 330 ff.

[1]) Vgl. E. Wedekind und G. L. Maiser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1364 ff. (1928).

[2]) Diese Lösungsmittel wurden auf Grund früherer Erfahrungen gewählt, um einen vorzeitigen Drehungsverlust während der Messungen zu vermeiden.

[3]) E. Wedekind und G. L. Maiser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 247 ff. (1928).

Digitized by Google

Messungen.

Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberdampflampe, teils eine Nitralampe benutzt. Das Licht wurde mit Lichtfiltern filtriert, die von der Firma Goerz, Berlin, geliefert waren; sie hatten nach Angaben der Firma die Wellenlängen von:

rot = + 665 $\mu\mu$
gelb = + 577 $\mu\mu$
grün = + 492 $\mu\mu$
blau = + 436 $\mu\mu$.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumnitrat in Aceton.

665 $\mu\mu$ α = + 0,47°
577 $\mu\mu$ α = + 0,56°
492 $\mu\mu$ α = + 0,74°
436 $\mu\mu$ α = + 1,27°

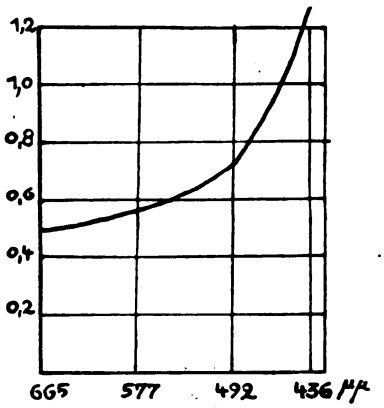


Fig. 1.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumnitrat in Alkohol.

665 $\mu\mu$ α = + 0,49°
577 $\mu\mu$ α = + 0,57°
492 $\mu\mu$ α = + 0,73°
436 $\mu\mu$ α = + 1,29°

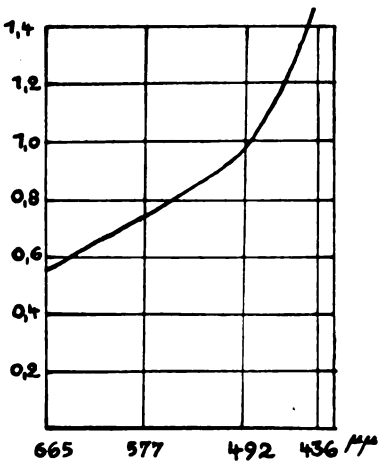


Fig. 2.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumjodid in Alkohol.

665 $\mu\mu$ α = + 0,15°
577 $\mu\mu$ α = + 0,23°
492 $\mu\mu$ α = + 0,32°
436 $\mu\mu$ α = + 0,38°

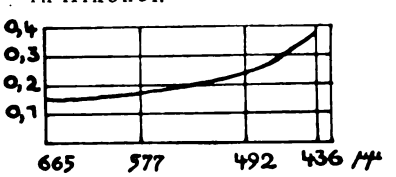


Fig. 4.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammoniumnitrat in Chloroform.

665 $\mu\mu$ α = + 0,56°
577 $\mu\mu$ α = + 0,77°
492 $\mu\mu$ α = + 0,97°
436 $\mu\mu$ α = + 1,48°

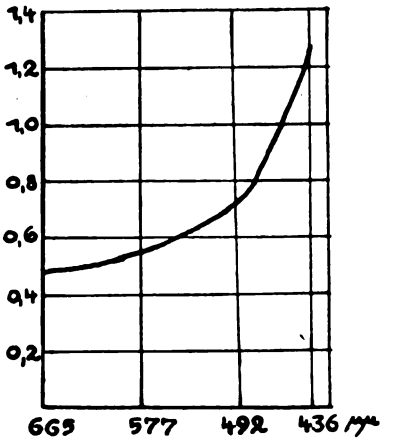


Fig. 3.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium-d-camphersulfonat in Wasser.

665 $\mu\mu$ α = + 0,55°
577 $\mu\mu$ α = + 0,59°
492 $\mu\mu$ α = + 0,62°
436 $\mu\mu$ α = + 0,70°

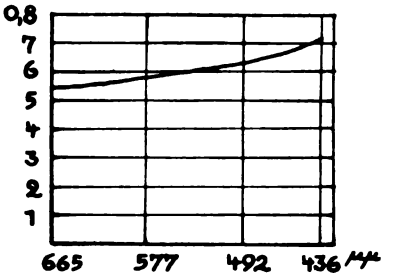


Fig. 5.

d-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium-camphersulfonat in Alkohol.

665 $\mu\mu$ α = + 0,06°
577 $\mu\mu$ α = + 0,15°
492 $\mu\mu$ α = + 0,22°
436 $\mu\mu$ α = + 0,35°

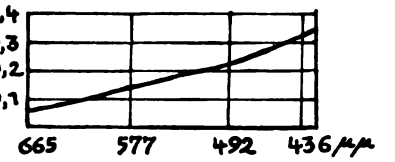


Fig. 6.

l-Phenyl-benzyl-allyl-methyl-ammonium-hydroxyd in Wasser.

665 $\mu\mu$ α = − 0,36°
577 $\mu\mu$ α = − 0,54°
492 $\mu\mu$ α = − 0,78°
436 $\mu\mu$ α = − 1,43°

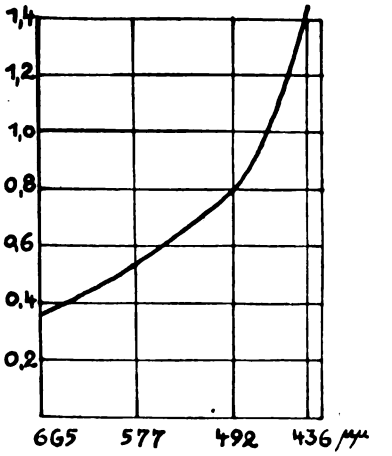


Fig. 7.

Digitized by Google

Messung der Rotationsdispersion des N-Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodides in Aceton.

665 $\mu\mu$ $\alpha = +0{,}15^0$
577 $\mu\mu$ $\alpha = +0{,}17^0$
492 $\mu\mu$ $\alpha = +0{,}23^0$
436 $\mu\mu$ $\alpha = +0{,}38^0$

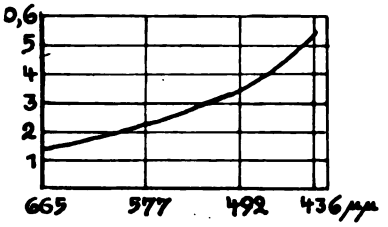


Fig. 8.

Messung der Rotationsdispersion des hochschmelzenden N-Isopropyl-tetrahydrochinolinium-jodid-essigsäure-l-menthylesters in Aceton.

665 $\mu\mu$ $\alpha = -0{,}10^0$
577 $\mu\mu$ $\alpha = -0{,}12^0$
492 $\mu\mu$ $\alpha = -0{,}16^0$
436 $\mu\mu$ $\alpha = -0{,}29^0$

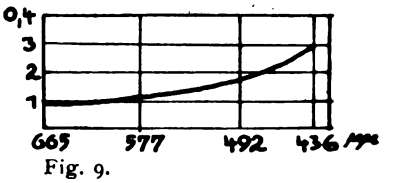


Fig. 9.

Hann.-Münden, Chemisches Institut der Forstlichen Hochschule, im April 1929.

(Eingegangen 18. April 1929.)

ÜBER DAS ALLGEMEINE VERDÜNNUNGSGESETZ UND DEN MECHANISMUS DER ELEKTROLYTISCHEN DISSOZIATION.

Von *W. Tretjakov.*

Nach der bis jetzt herrschenden Ansicht ist der Dissoziationsgrad identisch der Menge der Ionen, die sich im Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz mit dem undissoziierten Teil des Elektrolyts befindet. Die Abweichung starker Säuren, Basen und Salze von dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze wird dabei so erklärt, daß in Bezug auf diese Elektrolyte die Leitfähigkeitsmethode keine richtigen Werte für den Dissoziationsgrad gibt, wenn aber die richtigen Werte gefunden und in die Ostwaldsche Gleichung eingesetzt worden wären, so würde die letztere für die Dissoziationskonstante auch konstante Werte ergeben. Es ist leicht zu ersehen, daß diese Behauptung die elektrolytische Dissoziation als einen Fall des einfachen chemischen Gleichgewichts anerkennt. Aber dabei vergißt man, daß der Prozeß der elektrolytischen Dissoziation sich gewöhnlich in einem Medium vollzieht, dessen Molekeln eine größere oder kleinere Neigung zur Assoziation besitzen. Diese Neigung bezieht sich unbedingt nicht nur auf die Molekeln des Solvens und des Elektrolyten, sondern auch auf die Ionen. Falls wir annehmen, daß in der Lösung eines jeden Elektrolyten ein Teil der Ionen mit den Molekeln des Solvens assoziiert ist und dadurch aus dem Gleichgewicht zwischen den Molekeln des Elektrolyten und seinen Ionen entfernt ist, so wird für solche Lösung der Dissoziationsgrad nicht mehr identisch mit der Menge der Ionen im Gleichgewicht mit der übrigen Masse des Elektrolyten sein. Diese Menge wird wahrscheinlich die Menge der unassoziierten Ionen sein, d. h. eine Größe, die kleiner als der Dissoziationsgrad ist: einerseits wird sich diese Menge mit den undissoziierten Molekeln des Elektrolyten und anderseits mit seinen assoziierten Ionen im Gleichgewicht befinden. Mit anderen Worten: das Phänomen der elektrolytischen Dissoziation muß man bei solcher Vorstellung als einen Fall des doppelten Gleichgewichts ansehen; es ist klar, daß für diesen Fall die einfache Ostwaldsche Verdünnungsgleichung unverwendbar ist. Die letztere kann nur in solchen Fällen angewendet werden, wo die Konzentration der Ionenatmosphäre der Lösung klein ist und dadurch auch die Menge der assoziierten Ionen gering ist, d. h. auf schwache Elektrolyte, wie das in der Tat der Fall ist. Auf Grund solcher Voraussetzungen gelang es dem Autor dieser Arbeit, eine Beziehung zwischen dem Dissoziationsgrad nach der Leitfähigkeitsmethode und der Menge freier, d. h. unassoziierter Ionen in der Lösung zu finden. Die letztere, wenn wir sie in die Ostwaldsche Verdünnungsgleichung einsetzen, gibt uns die allgemeine Verdünnungsformel der elektrolytischen Dissoziation, welche sich nicht nur merkwürdigerweise für alle Elektrolyte, für schwache sowohl wie für starke, bewährt, sondern auch interessante Konsequenzen zu ziehen erlaubt. Diese Beziehung ist die folgende:

$$F = \frac{a}{\sqrt{1 + \frac{nD}{v_1} a^{3m/2n}}}, \quad \ldots \quad (1)$$

wo F Menge der freien Ionen, a Dissoziationsgrad, konduktometrisch bestimmt, D Dielektrizitätskonstante des Solvens, v_1 Volumen des reinen Solvens, m die Zahl der Ionen, in die der Elektrolyt zerfällt, und n seine Valenz ist. Wenn wir F in die Ostwaldsche Gleichung einsetzen, so erhalten wir:

$$\frac{F^2}{(1-F)v} = \frac{a^2}{\left(1 + \frac{nD}{v_1} a^{3m/2n} - a\sqrt{1 + \frac{nD}{v_1} a^{3m/2n}}\right) v} = \text{konst.}, \quad \ldots \quad (2)$$

wo v das Lösungsvolumen ist.

Die folgenden Tabellen illustrieren die Anwendbarkeit dieser Verdünnungsgleichung auf wäßrige Lösungen verschiedener Elektrolyte; die Werte von a sind der bekannten Arbeit von Rudolphi[1])

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **17**, 385 (1895).

Digitized by Google

entnommen; die dritte Reihe enthält die Werte von F und die vierte die Dissoziationskonstante nach der obigen Gleichung.

I. Monovalente Elektrolyte.

1. Silbernitrat ($AgNO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
16	0,82826	0,4193	0,01892	0,9484
32	0,87484	0,5315	0,01884	0,9776
64	0,89932	0,6476	0,01859	0,9791
128	0,92622	0,75447	0,01811	0,9866
256	0,94670	0,8398	0,01720	0,9920
512	0,96186	0,9001	0,01584	0,9955

2. Chlorwasserstoffsäure (HCl).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,87566	0,16423	0,02086	0,9991
4	0,90740	0,22503	0,01634	1,24763
8	0,93916	0,30535	0,01678	1,23635
16	0,95548	0,40913	0,01771	1,16453

3. Bromsäure ($HBrO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,89628	0,53203	0,0189	1,00377
64	0,922875	0,63863	0,0176	1,03314
128	0,949475	0,76353	0,0193	0,99986

4. Chlorsäure ($HClO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,87800	0,16403	0,0161	1,25003
4	0,90450	0,22535	0,0164	1,23975
8	0,92626	0,30678	0,0170	1,06735
16	0,94696	0,40994	0,0178	1,14849
32	0,962875	0,53174	0,0189	1,09106
64	0,97348	0,65963	0,0200	1,04427

5. Überchlorsäure ($HClO_4$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,87958	0,16390	0,0161	1,2544
4	0,91363	0,22438	0,0162	1,26418
8	0,93978	0,30528	0,0168	1,23156
16	0,95812	0,40888	0,0177	1,16948

6. Bromwasserstoffsäure (HBr).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,89736	0,16795	0,0170	1,22145
4	0,93158	0,22263	0,0159	1,31143
8	0,95002	0,30416	0,0166	1,255535
12	0,96580	0,40813	0,0176	1,18427

7. Jodwasserstoffsäure (HJ).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,89502	0,16262	0,0158	1,29802
4	0,92650	0,22314	0,0160	1,29784
8	0,94488	0,30473	0,0166	1,24993
16	0,96328	0,40837	0,0176	1,17942

8. Rhodanwasserstoffsäure (HSCN).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,88346	0,16358	0,0160	1,26533
4	0,91338	0,224425	0,0162	1,263085
8	0,93495	0,30583	0,0168	1,22021
16	0,95392	0,40929	0,0177	1,16151

9. Kaliumjodid (KJ).
T — 18°.

v	a	F	K	S
10	0,87840	0,34356	0,0180	1,07171
20	0,90550	0,45090	0,0185	1,05201
33,3	0,92276	0,53927	0,0190	1,03454
100	0,95398	0,72968	0,0197	1,00846
166,7	0,96632	0,80466	0,0199	1,00369

10. Kaliumchlorid (KCl).
T — 18°.

v	a	F	K	S
10	0,86032	0,34545	0,0182	1,03675
20	0,88989	0,45184	0,0186	1,02767
33,3	0,90961	0,53914	0,0189	1,01796
100	0,94248	0,72627	0,0193	1,00094
166,7	0,95481	0,79940	0,0191	0,99849
500	0,97370	0,90766	0,0178	0,99828
1000	0,98028	0,94460	0,0161	0,99883
1667	0,99344	0,97040	0,0191	0,99995
10000	0,99588	0,99182	0,0120	1,00008

11. Kaliumfluorid (KFl).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,91010	0,53219	0,0189	1,02128
64	0,93640	0,65438	0,0193	1,01107
128	0,95845	0,76688	0,0197	1,00482

12. Kaliumchlorat ($KClO_3$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
2	0,70460	0,17800	0,0193	0,84690
10	0,81747	0,34975	0,0188	0,95839
20	0,86068	0,45337	0,0188	0,98371
33,3	0,88714	0,53860	0,0189	0,99050
100	0,92858	0,72193	0,0187	0,99183
166,7	0,94180	0,79330	0,0187	0,98780
500	0,962075	0,89890	0,0160	0,99565
1000	0,97092	0,936525	0,0138	0,997459
1667	0,97796	0,956225	0,0125	0,998689
5000	0,986775	0,979125	0,0092	0,999513

13. Natriumchlorat ($NaClO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,90218	0,53210	0,0189	1,01119
64	0,93162	0,65355	0,0193	1,00723
128	0,95423	0,76538	0,0195	1,00241

Digitized by Google

14. Kaliumnitrat (KNO_3).
T — 18°.

v	a	F	K	S
10	0,85350	0,34615	0,0183	1,02386
20	0,87818	0,45241	0,0187	1,00991
33,3	0,92344	0,53930	0,0190	1,03532
100	0,93825	0,72500	0,0191	0,99812
166,7	0,96542	0,80425	0,0198	0,96981
500	0,97118	0,90566	0,0174	0,99788
1000	0,97943	0,94484	0,0162	0,99717
1667	0,98683	0,96438	0,0157	0,99947
5000	0,99342	0,98555	0,0135	0,99988

15. Natriumperchlorat ($NaClO_4$).
T — 18°.

v	e	F	K	S
32	0,90086	0,53209	0,0189	1,00852
64	0,92930	0,65313	0,0191	1,01513
128	0,95172	0,76440	0,0194	1,00107

16. Natriumchlorid (NaCl).
T — 18°.

v	a	F	K	S
1	0,67672	0,130185	0,0195	0,816845
2	0,73710	0,17580	0,0187	0,90868
10	0,84226	0,34730	0,0185	1,00299
20	0,87342	0,45281	0,0187	1,00237
33,3	0,89582	0,53883	0,0189	1,00107
100	0,93672	0,72453	0,0191	0,99654
166,7	0,95034	0,79733	0,0188	0,99639
500	0,97176	0,90620	0,0175	0,99786
1000	0,98150	0,94565	0,0165	0,99899
5000	0,98735	0,979675	0,0094	0,99957

17. Natriumbromid (NaBr).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,89992	0,532075	0,0189	1,008375
64	0,92494	0,65240	0,0179	1,026060
128	0,94912	0,76341	0,0192	0,999635

18. Natriumjodid (NaJ).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,88748	0,531825	0,0202	0,962211
64	0,91772	0,65110	0,0190	0,994110
128	0,94290	0,76103	0,0189	0,996170

19. Natriumnitrat ($NaNO_3$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
2	0,74535	0,17607	0,0188	0,91682
10	0,83796	0,34774	0,0185	0,99506
20	0,87694	0,45256	0,0187	1,007935
33,3	0,89950	0,54019	0,0191	0,99857
100	0,93028	0,72253	0,0188	0,99283
166,7	0,94463	0,79466	0,0184	0,99366
500	0,96616	0,90200	0,0166	0,99659
1000	0,97643	0,94130	0,0151	0,99827
1667	0,98052	0,95862	0,0133	0,99886
5000	0,99078	0,98302	0,0114	0,99971
50000	0,99694	0,99614	0,0051	0,99995

20. Natriummetaarsenit ($NaAsO_2$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,81172	0,527725	0,0184	0,904995
64	0,85714	0,63817	0,0176	0,94296
128	0,89702	0,74220	0,0167	1,11587

21. Lithiumchlorid (LiCl).
T — 18°.

v	a	F	K	S
1	0,61243	0,136435	0,0216	0,677025
2	0,68497	0,18139	0,0201	0,79482
10	0,80310	0,35119	0,0190	0,93342
20	0,84040	0,45413	0,0189	0,95486
33,3	0,86426	0,53766	0,0188	0,96346
100	0,90674	0,71483	0,0179	0,97701

22. Kalium-p-Kumolsulfonat ($KSO_3.C_9H_{11}$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,89938	0,53206	0,0189	1,00769
64	0,93115	0,65337	0,0192	1,00237
128	0,95234	0,76462	0,0194	1,00144

23. Ammoniumchlorid (NH_4Cl),
T — 18°.

v	a	F	K	S
10	0,85184	0,34632	0,0183	1,02077
20	0,88724	0,45200	0,0186	1,02357
33,3	0,906175	0,53909	0,0189	1,01367
100	0,93992	0,72550	0,0192	0,99924
166,7	0,95225	0,79822	0,0189	0,997285
500	0,97118	0,90576	0,0174	0,997744
1000	0,979425	0,94386	0,0159	0,99872
1667	0,985175	0,962875	0,0150	0,999315
5000	0,99095	0,983175	0,0115	0,999739

24 Kalium-m-Nitrobenzolsulfonat($KSO_3.C_6H_5NO_2$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,90354	0,532125	0,0189	1,012885
64	0,93300	0,65375	0,0193	1,00820
128	0,95532	0,765725	0,0196	1,00306

25. Kaliumacetat ($KC_2H_3O_2$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
1	0,62991	0,13288	0,0204	0,73041
2	0,71155	0,17741	0,0191	0,86088
10	0,83140	0,348385	0,0186	0,983195
20	0,86956	0,452926	0,0187	0,996916
33,3	0,89184	0,53874	0,0189	0,99617
100	0,92786	0,72176	0,0187	0,991235
166,7	0,94486	0,80489	0,0199	0,976916
500	0,96818	0,90350	0,0169	0,99709
1000	0,97456	0,93976	0,0147	0,99788
1667	0,97880	0,95760	0,0130	0,99765
5000	0,98940	0,98166	0,0105	0,99969
10000	0,99048	0,98657	0,0072	0,99978
16667	0,99152	0,98919	0,0054	0,99969

Digitized by Google

26. Natriummethylsulfat ($NaSO_4.CH_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,89868	0,53205	0,0193	0,996016
64	0,92840	0,65298	0,0192	1,00417
128	0,95264	0,76474	0,0194	1,00159

27. Natriumpropylsulfat ($NaSO_4.C_3H_7$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,87818	0,53159	0,0189	0,98165
64	0,90832	0,64935	0,0188	0,98675
128	0,93246	0,75695	0,0184	0,99023

28. Natriumbenzolsulfonat ($NaSO_3.C_6H_5$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,87840	0,53160	0,0189	0,98190
64	0,91066	0,64980	0,0188	0,988765
123	0,94290	0,76103	0,0189	0,99622

29. Natriumnaphthalinsulfonat ($NaSO_3.C_{10}H_7$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,87172	0,531375	0,0188	0,973865
64	0,90446	0,64860	0,0187	0,98343
128	0,94110	0,76035	0,0188	0,99513

30. Natriumpseudokumolsulfonat ($NaSO_3.C_9H_{11}$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,87450	0,531475	0,0188	0,977185
64	0,89634	0,64700	0,0185	0,97642
128	0,94135	0,76043	0,0189	0,99530

31. Lithiumbenzolsulfonat ($LiSO_3.C_6H_5$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,87428	0,53146	0,0188	0,97694
64	0,90750	0,64920	0,0188	0,98603
128	0,94220	0,76075	0,0189	0,995795

32. Lithiumnaphthalinsulfonat ($LiSO_3.C_{10}H_7$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,86212	0,53101	0,0188	0,96238
64	0,90910	0,64950	0,0188	0,98742
128	0,93978	0,75975	0,0188	0,99454

II. Bivalente ternäre Elektrolyte.

33. Unterschwefelsäure ($H_2S_2O_6$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
4	0,86760	0,15665	0,00727	1,35465
8	0,87532	0,21788	0,00759	1,27848
16	0,90874	0,29905	0,00797	1,23491
32	0,93188	0,40260	0,00848	1,16685
64	0,95245	0,530125	0,00935	1,083295
128	0,97172	0,65565	0,00975	1,05221

34. Tetrathionsäure ($H_2S_4O_6$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
8	0,86472	0,21804	0,00760	1,25954
16	0,88748	0,29903	0,00797	1,20241
32	0,91656	0,402087	0,00845	1,14734
64	0,93424	0,52301	0,00896	1,08475
128	0,95828	0,65366	0,00964	1,04051

35. Kaliumbisulfit ($KHSO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
32	0,83660	0,39803	0,00822	1,05702
64	0,87438	0,51455	0,00852	1,03137
128	0,90886	0,637915	0,00878	1,015625

36. Selensäure (H_2SeO_4).
T — 25°.

v	a	F	K	S
4	0,60886	0,16056	0,00768	0,87523
8	0,64771	0,219755	0,00774	0,89659
16	0,69347	0,296143	0,00781	0,919133
32	0,74757	0,39110	0,00785	0,94689
64	0,81414	0,50419	0,00801	0,977765

37. Kaliumsulfit (K_2SO_3).
T — 25°.

v	a	F	K	S
1	0,48109	0,083033	0,00752	0,731013
2	0,54189	0,11433	0,00738	0,823555
4	0,60119	0,16067	0,00769	0,86193
8	0,66050	0,219762	0,00774	0,916972
16	0,71758	0,29691	0,00784	0,95384
32	0,77316	0,39342	0,00797	0,97633
64	0,83025	0,50717	0,00816	0,99209
128	0,87546	0,62748	0,00826	0,99508

38. Kaliumsulfat (K_2SO_4).
T — 18°.

v	a	F	K	S
2	0,52706	0,11571	0,00757	0,78079
4	0,57726	0,16091	0,00771	0,82151
20	0,70353	0,32438	0,00779	0,92033
40	0,75216	0,42364	0,00778	0,940173
66,7	0,79058	0,50571	0,00776	0,95530
200	0,86118	0,68430	0,00742	0,97622
333	0,88628	0,75617	0,00704	0,98231
1000	0,92628	0,86848	0,00573	0,99184
2000	0,946675	0,91424	0,00487	0,995707
3333	0,95686	0,93628	0,00413	0,99725
10000	0,973325	0,96594	0,00274	0,99893

39. Natriumcarbonat (Na_2CO_3).
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,48758	0,16150	0,00778	0,67476
20	0,65200	0,321215	0,00760	0,853925
40	0,71798	0,418848	0,00755	0,903935
66,7	0,76387	0,49975	0,00749	0,93166

Digitized by Google

40. Kaliumcarbonat (K_2CO_3).
T — 18°.

v	a	F	K	S
2	0,54010	0,115607	0,00756	0,803237
4	0,59575	0,16074	0,00770	0,85261
20	0,71932	0,32518	0,00783	0,94092
40	0,77087	0,42600	0,00790	0,960065
66,7	0,80934	0,50963	0,00794	0,971615
200	0,88626	0,70381	0,00836	0,97088

41. Kalium-Merkurisulfonat ($K_2HgS_2O_6$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
16	0,77222	0,298135	0,00791	1,031280
32	0,82540	0,397316	0,00818	1,037453
64	0,87460	0,51460	0,00852	1,031525

42. Kaliumnatriumsulfit ($KNaSO_3$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
2	0,52506	0,11601	0,00761	0,77372
4	0,59558	0,160735	0,00770	0,852325
8	0,66143	0,219766	0,00774	0,918426
16	0,72428	0,297125	0,00785	0,963145
32	0,78250	0,39418	0,00801	0,98720

43. Natrium-Merkurisulfonat ($Na_2HgS_2O_6$).
T — 35°.

v	a	F	K	S
16	0,74648	0,29765	0,00788	0,99446
32	0,82440	0,397245	0,00819	1,036295
64	0,85446	0,51135	0,00836	1,01364
128	0,89578	0,63397	0,00858	1,10425
256	0,92676	0,747325	0,00863	1,024715

44. Natriumsulfat (Na_2SO_4).
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,52986	0,16134	0,00776	0,74263
20	0,69575	0,32397	0,00760	0,92242
40	0,74313	0,422445	0,00772	0,930675
66,7	0,78484	0,505545	0,00775	0,946685
200	0,85878	0,68320	0,00737	0,97492
333	0,88436	0,754955	0,00698	0,981785
1000	0,92892	0,87100	0,00588	0,99155
2000	0,94598	0,91362	0,00483	0,99559
3333	0,95640	0,93586	0,00410	0,99717
10000	0,97253	0,96508	0,00267	0,99927
20000	0,98010	0,97630	0,00201	0,99943
33333	0,98390	0,98160	0,00157	0,99950

45. Lithiumsulfat (Li_2SO_4).
T — 18°.

v	a	F	K	S
20	0,67053	0,32246	0,00767	0,87766
40	0,73790	0,42173	0,00769	0,92502
66,7	0,78105	0,50364	0,00766	0,94683
200	0,86106	0,68426	0,00743	0,97611
333	0,88842	0,75563	0,00705	0,986205
1000	0,93158	0,872785	0,00599	0,992975
2000	0,95370	0,92050	0,00533	0,99676

46. Kadmiumnitrat ($Cd(NO_3)_2$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,58639	0,16085	0,00771	0,83658
10	0,66633	0,24243	0,00776	0,91122
20	0,72260	0,32535	0,00784	0,94517
40	0,78973	0,42816	0,00801	0,98032
100	0,84797	0,58136	0,00807	0,98556
200	0,87265	0,68961	0,00766	0,98206

47. Baryumchlorid ($BaCl_2$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
20	0,75327	0,32662	0,00792	0,98587
40	0,79090	0,428316	0,00802	0,981506
66,7	0,82152	0,51206	0,00806	0,982214
200	0,88014	0,69298	0,00782	0,98590
333	0,90200	0,76533	0,00767	0,98343
1000	0,93962	0,87910	0,00639	0,99498
2000	0,95536	0,92200	0,00545	0,99693
3333	0,96412	0,94304	0,00469	0,99807
10000	0,97812	0,971475	0,00331	0,996055

48. Zinkchlorid ($ZnCl_2$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,58011	0,16091	0,00771	0,82602
20	0,74132	0,32616	0,00789	0,96993
40	0,78860	0,42806	0,00801	0,97903
66,7	0,82143	0,512035	0,00800	0,985415
200	0,88320	0,69438	0,00791	0,98669
333	0,90638	0,76795	0,00763	0,98996
1000	0,94498	0,88356	0,00670	0,995735
2000	0,95948	0,92564	0,00576	0,99753
3333	0,96910	0,94816	0,00521	0,99738

49. Bariumnitrat ($Ba(NO_3)_2$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
20	0,67773	0,322915	0,00770	0,886905
40	0,74326	0,42246	0,00773	0,930715
66,7	0,78096	0,50362	0,00766	0,95674
200	0,85367	0,68081	0,00726	0,97221
333	0,88150	0,75326	0,00691	0,98056
1000	0,92728	0,86930	0,00578	0,992045
2000	0,94613	0,91376	0,00484	0,99561
3333	0,95690	0,93632	0,00413	0,99725
10000	0,97306	0,965675	0,00272	0,998947

III. Bivalente binäre Elektrolyte.

50. Magnesiumsulfat ($MgSO_4$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,31250	0,109556	0,00337	0,846706
20	0,44887	0,24142	0,00384	0,90240
40	0,50379	0,32116	0,00380	0,90964
66,7	0,55588	0,39255	0,00380	0,918195

51. Zinksulfat ($ZnSO_4$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
20	0,40660	0,230265	0,00344	0,856955
40	0,47169	0,30946	0,00347	0,88220
66,7	0,52451	0,37750	0,00343	0,901179
200	0,64622	0,54145	0,00320	0,94261

Digitized by Google

52. Kupfersulfat ($CuSO_4$).
T — 18°.

v	a	F	K	S
2	0,22808	0,07213	0,00280	0,75291
4	0,26519	0,103395	0,00298	0,767795
20	0,39043	0,22567	0,00329	0,83891
40	0,44107	0,29764	0,00315	0,85438

IV. Polyvalente Elektrolyte.

53. Ferrocyanwasserstoffsäure ($H_4Fe(CN)_6$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
8	0,51575	0,144153	0,00303	0,893453
16	0,60146	0,20191	0,00319	0,96783
32	0,64175	0,27500	0,00326	0,96355
64	0,68718	0,36590	0,00330	0,96190
128	0,73113	0,469986	0,00326	0,960846
256	0,79764	0,58876	0,00329	0,977005
512	0,83443	0,691864	0,00303	0,979434
1024	0,89378	0,796654	0,00305	0,991677

54. Magnesiumferrocyanid ($Mg_2Fe(CN)_6$).
T — 25°.

v	a	F	K	S
128	0,62552	0,39513	0,00202	1,09431
256	0,69347	0,51044	0,00208	1,049225
512	0,75750	0,62540	0,00203	1,02184
1024	0,82592	0,73658	0,00201	1,00841

V. Besondere Fälle.

55. Kaliumkadmiumjodid (K_2CdJ_4).
m = 4, n = 3; (Ionen: $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{K}$, $\bar{J}$, $Cd\bar{J}_3$?)
T — 18°.

v	a	F	K	S
4	0,38855	0,12136	0,00419	0,64164
10	0,46079	0,18500	0,00420	0,72095
20	0,50980	0,24920	0,00414	0,76337
40	0,56079	0,32779	0,00400	0,80348

Wenn wir die Zahlen der vierten Reihe in Betracht ziehen, so bemerken wir, daß sie in einem Intervall der Verdünnungen wirklich nahe einem konstanten Werte sind. Die Abweichungen sind nicht größer als diejenigen, die bei Anwendung der Gleichungen von Ostwald und Rudolphi vorkommen. Weiter werden wir sehen, daß diese Abweichungen bloß scheinbar sind und nur zur Behauptung des rationalen Sinnes der Gleichung (2) dienen. Auf Grund des Gesagten sind wir berechtigt anzunehmen, daß ein Teil der Ionen

$$F = \frac{a}{\sqrt{1 + \frac{n D}{v_1} a^{\frac{3m}{2n}}}} \quad \ldots \quad (1)$$

wirklich sich im Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz mit dem übrigen Teil des Elektrolyts (I — F) befindet. Dieser letztere Teil besteht: 1. aus undissoziierten Molekeln und (da $a > F$) aus einer Menge von Ionen, die wahrscheinlich mit den Molekeln des Solvens assoziiert ist. Mit anderen Worten, an dem Prozeß der elektrolytischen Dissoziation nehmen nicht zwei, wie es bis jetzt angenommen wurde, sondern drei Komponententeile: 1. undissoziierte Molekeln, 2. freie Ionen und 3. assoziierte Ionen.

Wenn wir das Verhältnis der Geschwindigkeiten der assoziierten und freien Ionen oder den Assoziationsfaktor, mit e bezeichnen, die wirkliche Größe des Dissoziationsgrad aber durch S, so erhalten wir:

$$a = F + eA, \quad \ldots \quad (3)$$
$$S = F + A. \quad \ldots \quad (4)$$

Da die assoziierten Ionen ihrer größeren Massen wegen, wohl eine kleinere Geschwindigkeit als die freien Ionen haben müssen, so muß der Assoziationsfaktor kleiner als 1 sein, und folglich $a < S$, d. h. der Dissoziationsgrad, konduktometrisch bestimmt ist, für starke Elektrolyte kleiner als seine wirkliche Größe. Aus den Gleichungen (1) und (3) folgt es:

$$1 + e\frac{A}{F} = \sqrt{1 + \frac{nD}{V_1} a^{\frac{3m}{2n}}}.$$

Diese letzte Gleichung zeigt an, daß das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten, die die assoziierten und freien Ionen hervorrufen, eine Funktion der Größe

$$\frac{D}{V_1} a^{\frac{3m}{2n}}$$

ist. Je größer diese letztere ist, d. h. je mehr der Elektrolyt dissoziiert ist, desto größer ist der Teil der Leitfähigkeit der Lösung, der von den assoziierten Ionen hervorgerufen wird, und desto größer folglich ist die Differenz zwischen F und a, d. h. desto mehr weicht der Elektrolyt von dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz ab. Deshalb fügen sich starke Elektrolyte diesem Gesetz einfach darum nicht, weil die Größe a, d. h. der Dissoziationsgrad nach der Leitfähigkeitsmethode für sie nicht identisch mit der Gleichgewichtskomponente der Menge freier Ionen ist. Bei schwachen Elektrolyten ist die Größe $\frac{D}{V_1} a^{\frac{3m}{2n}}$ gering, und folglich ist die Leitfähigkeit, die von ihren assoziierten Ionen hervorgerufen wird, ebenfalls gering im Vergleich zu dem Teile der Leitfähigkeit der Lösung, die den freien Ionen zukommt. Für diese Elektrolytenklasse ist a praktisch gleich F und die Verdünnungsgleichung (2) verwandelt sich für sie in

$$\frac{a^2}{(1 - a)\, v} = K,$$

d. h. die Ostwaldsche Gleichung.

Bei Konzentrationen, die höher als 1 bis 2 n sind, weicht die Dissoziationskonstante starker Elektrolyte von dem konstanten Werte ab und steigt schnell mit zunehmender Konzentration der Lösung.

Digitized by Google

Falls wir die Ursachen im Auge behalten, die diese Abweichung hervorrufen, so ist sie ganz analog der abnorm hohen Erniedrigung des Gefrierpunkts, die in konzentrierten Lösungen der Elektrolyte beobachtet wird[1]). Durch Assoziation wird die Masse des Solvens verringert und diese Verringerung trifft die Größe v_1, die wir in die Gleichung (1) einsetzen. Mit anderen Worten, das wirkliche Volumen des Solvens ist kleiner als das, das wir in die Gleichung (1) einsetzen. Dadurch entsteht der abnorm hohe Wert von F und folglich auch die abnorm große Dissoziationskonstante. Diese Tatsache kann man benutzen, um die Menge des Solvens zu bestimmen, die mit den assoziierten Ionen verbunden ist. So besitzt z. B. nach Messungen von Kohlrausch eine 0,33-normale wäßrige Lösung von NaCl eine äquivalente Leitfähigkeit 56,5, woraus $a = 0{,}5188$. Die Dissoziationskonstante von NaCl ist 0,0187. Diese setzen wir in die Dissoziationsgleichung (2) ein und erhalten

$$\frac{F^2}{(1-F)\,0{,}33} = 0{,}0187,$$

woraus $F = 0{,}0755$. Setzen wir diese Werte in die Gleichung (1), so erhalten wir:

$$0{,}0755 = \frac{a}{\sqrt{1 + \frac{D}{v_1}a^3}},$$

woraus $v_1 = 0{,}247$, während das Volumen des Solvens, aus dem Lösungsvolumen und dem Volumen des Salzes berechnet, 0,303 ist. (Das wirkliche Volumen des reinen Solvens, infolge der Verringerung des Volumens bei Auflösung des Salzes, ist freilich etwas größer.) Die Differenz 0,056 ist wahrscheinlich die Menge des Wassers, die in die assoziierten Ionen der Lösung übergegangen ist. Falls wir annehmen, daß diese Menge gleichmäßig zwischen dem Kation und Anion verteilt wird, und wenn wir die Menge der letzten wissen, so können wir die ungefähre Zusammensetzung der assoziierten Ionen berechnen. Die Menge der assoziierten Ionen kann man mit Hilfe der ferner angeführten Gleichung berechnen. Falls wir diese Gleichung $a = 0{,}5188$, $F = 0{,}0755$, $K = 0{,}0187$ und $D = 81{,}7$ einsetzen, so erhalten wir $A = 0{,}5803$. Die Zahl der Molekeln des Wassers, die mit dem assoziierten Kation oder Anion verbunden sind, wird dann zu:

$$\frac{0{,}056 \cdot 1000}{2 \cdot 0{,}5803 \cdot 18} = 2{,}68 \text{ oder } 3,$$

und folglich wird die Zusammensetzung der assoziierten Ionen in der Lösung von NaCl durch die Formeln

$$\overset{+}{Na}(H_2O)_3, \quad \bar{Cl}(H_2O)_3$$

ausgedrückt.

[1]) s. Jones and Chambers. Amer. Chem. Journ. 23, 89 (1900).

Nachdem die Dissoziationskonstante starker Elektrolyte in gewissen Verdünnungsintervallen konstant bleibt, fängt sie nachher an schnell abzunehmen. Früher haben wir schon bemerkt, daß der Dissoziationsgrad, konduktometrisch bestimmt, für starke Elektrolyte kleiner als seine wirkliche Größe ist. Wir sind daher berechtigt anzunehmen, daß alle stark dissoziierten Elektrolyte schon in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen gänzlich in Ionen zerfallen sind, und die weitere Zunahme der Leitfähigkeit ihrer Lösungen und der Größe a muß man in diesem Falle der Dissoziation der assoziierten Ionen zuschreiben. Mit anderen Worten, in den Grenzen eines Verdünnungsintervalls verläuft die molekulare Dissoziation starker Elektrolyte, die sich nach der Verdünnungsgleichung (2) vollzieht, vollständig, und in der Lösung dauert bloß die Dissoziation der assoziierten Ionen fort. Dieses Aufhören der molekularen Dissoziation ist ja gerade beim plötzlichen Fallen der Konstanten zu merken.

Was aber die Dissoziation der assoziierten Ionen betrifft, so ist klar, daß sie sich bei Verdünnungen, die größer als das kritische Volumen sind, von dem das Fallen der Konstante anfängt, nach der Ostwaldschen Gleichung vollziehen muß, weil nach dem Aufhören der molekularen Dissoziation in der Lösung nur zwei Gleichgewichtskomponenten vorhanden sind:

freie Ionen $\rightleftarrows$ assoziierte Ionen.

Es handelt sich nur darum, was man für die aktive Masse der assoziierten Ionen halten soll. Da die kryoskopische und konduktometrische Methode für den Dissoziationsgrad a dieselben Werte gibt, so folgt aus der Gleichung (3), daß die aktive Masse der assoziierten Ionen eA ist. Daher können wir schließen, daß ein Ion, von einigen Molekeln des Solvens umgeben, mit denen es zum assoziierten Ion verbunden ist, in diesem Solvens eine geringere Aktivität besitzt als das freie Ion. Da die aktive Masse der assoziierten Ionen eA ist, so ist die Diassoziationsgleichung der Ionendissoziation folgende:

$$\frac{(1-eA)^2}{eA \cdot v} = K' \quad \ldots\ldots\ldots (5)$$

Setzen wir in diese Gleichung $eA = a - F$ (aus der Gleichung (3)), so erhalten wir:

$$\frac{[1-(a-F)]^2}{(a-F)\,v} = K' \quad \ldots\ldots (5a)$$

In den Grenzen der Ionendissoziation verwandelt sich die Gleichung (4) in $A = I - F$. Setzen wir diese Werte in die Gleichung (3), so bekommen wir:

$$e = \frac{a-F}{1-F}.$$

Dies Verhältnis ist anwendbar nur gleich nach der Beendigung der molekularen Dissoziation, d. h. in der Nähe der Biegung der Kurve (K, v), denn bei

Digitized by Google

weiterer Verdünnung der Lösung hört die Gleichung (1) auf wirkliche Werte von F zu geben. In der folgenden Tabelle sind in der Reihe I die Werte des Assoziationsfaktors e für einige Elektrolyte angegeben:

Formel	I	II
Kaliumchlorat ($KClO_3$)	0,625	0,653
Kaliumchlorid (KCl)	0,644	0,658
Kaliumnitrat (KNO_3)	0,627	0,661
Natriumchlorid (NaCl)	0,660	0,672
Natriumnitrat ($NaNO_3$)	0,598	0,617
Ammoniumchlorid (NH_4Cl) . . .	0,633	0,648
Kaliumacetat ($KC_2H_3O_2$)	0,670	0,691
Kaliumsulfat (K_2SO_4)	0,440	0,468
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	0,449	0,481
Lithiumsulfat (Li_2SO_4)	0,462	0,489
Baryumchlorid ($BaCl_2$)	0,501	0,522
Zinkchlorid ($ZnCl_2$)	0,528	0,548
Baryumnitrat ($Ba(NO_3)_2$)	0,444	0,472

Vergleichen wir sie mit der Dielektrizitätskonstante des Solvens, in diesem Falle des Wassers, und der Dissoziationskonstante, so kommen wir zu einer merkwürdigen Beziehung zwischen diesen drei Größen:

$$e = \frac{n \cdot K \cdot D}{2}, \quad \ldots \ldots (6)$$

wo n die Valenz des Elektrolyten ist. In der vorigen Tabelle, Reihe 2, befinden sich die Werte des Assoziationsfaktors e, die aus dieser Gleichung berechnet sind. Die Übereinstimmung zwischen beiden Zahlenreihen ist genügend. Weiter ist zu ersehen, daß man der Gleichung (6) rationale Begründung geben kann, und daß deshalb diese Gleichung ihre Richtigkeit überhaupt bei allen Konzentrationen haben muß. Setzen wir $e = \frac{n \cdot K \cdot D}{2}$ in die Gleichung (2), so erhalten wir:

$$A = \frac{2(a - F)}{n \cdot K \cdot D} \quad \ldots \ldots (7)$$

und

$$S = A + F = \frac{2(a - F)}{n \cdot K \cdot D} + F \quad \ldots (8)$$

zwei Gleichungen zur Bestimmung der Menge der assoziierten Ionen A und der wirklichen Werte des Dissoziationsgrades S. Die Werte von S aus der Gleichung (8) berechnet, sind in der fünften Reihe der vorigen Tabellen angeführt.

Der Dissoziationsgrad der Säuren und einiger monovalenter Salze wird schon bei Verdünnungen von 1 bis 10 n gleich 1: folglich erreicht, schon bei solchen hohen Konzentrationen die molekulare Dissoziation der erwähnten Elektrolyte ihren Endpunkt. In der Lösung dauert dann bloß die Dissoziation der assoziierten Ionen fort, die als die Ursache der fortschreitenden Zunahme der Leitfähigkeit der Lösung anzusehen ist. Der Umstand, daß die Werte von S in vielen Fällen > 1 sind, und zwar desto größer, je konzentrierter die Lösung ist, widerspricht nicht diesem Schlusse, im Gegenteil, eher bestätigt er ihn. In der Tat, wenn wir es hier mit der Ionendissoziation des Elektrolyts zu tun haben, erweist sich die Gleichung (1) in diesem Falle als unanwendbar, denn, wie schon früher gesagt worden war, behält sie ihre Gültigkeit nur in den Grenzen der molekularen Dissoziation: sie führt zu sehr geringen Werten von F und dadurch zu abnorm hohen Werten von S. Es ist klar, daß die Abweichung dieser Größen von ihren wirklichen Werten desto größer sein muß, je konzentrierter die Lösung ist, was in der Tat auch beobachtet wird; mit Zunahme der Konzentration weichen die Werte von S mehr und mehr von Eins ab, und das dauert gerade bis zur Grenze der molekularen Dissoziation fort, von der an die Gleichung (1) anwendbar ist, d. h., sie fängt an wirkliche Werte für F zu geben. Um die letzteren in den Grenzen der Ionendissoziation zu finden, muß man die Gleichung (5a) anwenden:

$$\frac{[1 - (a - F)]^2}{(a - F)} = K'.$$

Zu diesem Zwecke finden wir aus den oben angeführten Tabellen die Werte von v und F, die $S = 1$ entsprechen. Für HCl z. B. werden diese Werte $v = 2$, $F = 0{,}16423$ sein. Setzen wir diese Werte in die Gleichung (5a) ein, so erhalten wir die Konstante K' und dann, aus derselben Gleichung (5a), können wir F für alle Verdünnungen der Ionendissoziation berechnen:

$$F = a - \frac{(2 + K'v)}{2} + \sqrt{\frac{(2 + K'v)^2}{4} - 1}.$$

Das sind in Kürze alle die Ausführungen, zu denen wir kommen bei Anwendung der gefundenen Gleichung auf wässerige Lösungen der Elektrolyte. Beim Versuche diese Gleichung auch auf nichtwässerige Lösungen anzuwenden, erweist sie sich als unanwendbar: die Dissoziationskonstante nimmt mit der Verdünnung ab. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Polymerisation der Molekeln des Elektrolyten, die in nichtwässerigen Lösungen, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein normales Phänomen ist[1]). Nehmen wir an, daß die Erhöhung des Polymerisationsgrades des Elektrolyten denselben Einfluß auf den Verlauf der Dissoziation wie auch die Erhöhung seiner Valenz auf dieselbe Größe ausübt, und wenn wir eine entsprechende Korrektion in die Gleichung (1) einsetzen, so erweist sich die Verdünnungsformel (2) auch für nichtwässerige Lösungen anwendbar. Bezeichnen wir den Polymerisationsgrad der Molekeln des Elektrolyts durch p, so erhalten wir:

$$F = \frac{a}{\sqrt{1 + \frac{(n + p - 1) D}{v_1} a^{\frac{3m}{2(n+p-1)}}}}.$$

[1]) s. P. Walden und M. Centnerszwer, Bull. Acad. Sc. Petersburg, 1911, S. 111.

Digitized by Google

Selbstverständlich ist diese Gleichung, wie auch alle vorigen Beziehungen, nur in den Grenzen der molekularen Dissoziation und nur in dem Falle anwendbar, daß der Polymerisationsgrad p in diesen Grenzen unverändert bleibt. Weiter werden einige Beispiele der Anwendbarkeit dieser Gleichung auf nichtwässerige Lösungen angeführt. Die Werte von a sind der bekannten Arbeit „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen" von P. Walden entnommen.

56. NaCl in Ameisensäure (HCOOH).
p — 1,4; D — 57.

v	a	F	K	A	S
2	0,495	0,158	0,0151	0,571	0,729
32	0,787	0,498	0,0155	0,468	0,966
64	0,829	0,612	0,0151	0,360	0,972
128	0,866	0,717	0,0142	0,263	0,980

57. $N(C_2H_5)_4J$ in Nitromethan ($CHNO_2$).
p — 1,7; D — 39.

v	a	F	K	A	S
10	0,556	0,304	0,0132	0,601	0,905
40	0,705	0,512	0,0134	0,433	0,945
100	0,784	0,655	0,0125	0,312	0,967
160	0,813	0,716	0,0113	0,259	0,975
320	0,852	0,792	0,0094	0,191	0,983

58. $N(C_2H_5)_4J$ in Acetonitril (CH_3CN).
p — 1,7; D — 36.

v	a	F	K	A	S
10	0,48	0,293	0,0122	0,502	0,795
20	0,58	0,394	0,0128	0,475	0,869
40	0,66	0,501	0,0126	0,413	0,914
500	0,87	0,831	0,0082	0,156	0,987

59. HCl in Methylalkohol (CH_3OH).
p — 1,85; D — 33,7.

v	a	F	K	A	S
10	0,601	0,324	0,0156	0,570	0,894
20	0,672	0,425	0,0158	0,503	0,928
40	0,734	0,535	0,0154	0,414	0,949
80	0,791	0,645	0,0146	0,320	0,965
160	0,836	0,739	0,0131	0,238	0,977
320	0,871	0,820	0,0110	0,149	0,969
640	0,895	0,861	0,0084	0,130	0,991

60. NaJ in Methylalkohol (CH_3OH).
p — 1,85; D — 33,7.

v	a	F	K	A	S
12,5	0,610	0,352	0,0153	0,540	0,892
40,8	0,744	0,542	0,0157	0,412	0,954
408	0,886	0,836	0,0105	0,153	0,989
500	0,900	—	—	—	—
1290	0,923	—	—	—	—

61. NaCl in Methylalkohol (CH_3OH).
p — 1,85; D — 33,7.

v	a	F	K	A	S
64	0,740	0,593	0,0135	0,350	0,943
128	0,791	0,690	0,0120	0,271	0,961
256	0,831	0,768	0,0099	0,204	0,972
512	0,870	—	—	—	—
1024	0,900	—	—	—	—

62. $N(C_2H_5)_4$ in Methylalkohol (CH_3OH).
p — 2; D — 33,7.

v	a	F	K	A	S
24	0,59	0,391	0,0105	0,560	0,951
48	0,663	0,500	0,0104	0,464	0,964
100	0,73	0,612	0,0096	0,362	0,974
200	0,79	0,710	0,0089	0,266	0,976
408	0,834	0,786	0,0071	0,201	0,987
813	0,863	—	—	—	—
1024	0,863	—	—	—	—

63. $N(C_2H_5)_4J$ in Propionitril (C_2H_5CN).
p — 2,45; D — 26,8.

v	a	F	K	A	S
30	0,531	0,375	0,00748	0,633	1,008
60	0,610	0,483	0,00750	0,502	0,985
120	0,683	0,590	0,00706	0,401	0,991
240	0,747	0,684	0,00618	0,310	0,994
480	0,800	—	—	—	—
960	0,843	—	—	—	—

64. HCl in Äthylalkohol (C_2H_5OH).
p — 2,5; D — 25,9.

v	a	F	K	A	S
10	0,393	0,223	0,00639	0,822	1,0045
20	0,454	0,302	0,00655	0,717	1,0019
40	0,520	0,394	0,00642	0,606	1,0000
80	0,592	0,495	0,00606	0,495	0,9900
160	0,663	0,594	0,00542	0,382	0,9760
320	0,734	—	—	—	—
640	0,791	—	—	—	—

65. $AgNO_3$ im flüssigen Ammoniak.
p — 4; D — 16.

v	a	F	K	A	S
68,95	0,513	0,410	0,00414	0,777	1,1870
136,8	0,560	0,491	0,00345	0,624	1,1150
186,6	0,627	0,563	0,00388	0,515	1,0780
370,1	0,706	0,663	0,00355	0,379	1,0420
734,5	0,781	0,754	0,00315	0,268	1,0220
1458	0,845	0,829	0,00276	0,181	1,0100

66. NaCl im flüssigen Ammoniak.
p — 5; D — 16.

v	a	F	K	A	S
66,3	0,403	0,309	0,00209	1,126	1,435
130,2	0,474	0,402	0,00207	0,869	1,271
258,5	0,563	0,510	0,00205	0,646	1,156
510,2	0,651	0,615	0,00192	0,468	1,083
1008	0,726	0,703	0,00165	0,348	1,051
1990	0,819	0,805	0,00167	0,210	1,015

67. KNO_3 im flüssigen Ammoniak.
p — 4,5; D — 16.

v	a	F	K	A	S
3,13	0,230	0,0741	0,00189	2,290	3,031
7,10	0,256	0,1135	0,00205	1,934	3,069
35,4	0,320	0,229	0,00192	1,315	1,544
79,05	0,395	0,324	0,00196	1,007	1,331
176,5	0,476	0,426	0,00179	0,775	1,251
394,2	0,579	0,545	0,00166	0,569	1,114
880,2	0,686	0,665	0,00150	0,388	1,053
1966	0,786	0,774	0,00107	0,311	1,085

Digitized by Google

68. KJ im flüssigen Schwefeldioxyd.
p — 5; D — 14.

v	a	F	K	A	S
31,25	0,232	0,167	0,00105	1,736	1,903
62,5	0,277	0,224	0,00104	1,455	1,679
125	0,331	0,292	0,00096	1,160	1,452
250	0,362	0,337	0,00068	1,041	1,378
500	0,477	—	—	—	—
1000	0,572	—	—	—	—

Beim Versuche, der Gesamtheit der oben dargelegten Verhältnisse eine entsprechende rationelle Begründung zu geben, stoßen wir zuerst auf die Tatsache, daß es einen Zusammenhang zwischen dem Assoziationsfaktor und der Dissoziationskonstante des Elektrolyten gibt. Aus der Gleichung (6) folgt, daß während des ganzen Verlaufs der molekularen Dissoziation, d. h. solange die Dissoziationskonstante konstant bleibt, sich die Größe des Assoziationsfaktors nicht verändert. Das bedeutet, daß, solange noch in der Lösung undissoziierte Molekeln des Elektrolyten sind, die Abnahme der Geschwindigkeit der Ionen infolge der Assoziation, folglich auch die Zahl der Molekeln des Solvens, die mit einem Ion zum assoziierten Ion verbunden sind, ein und dieselbe bleibt. Da diese Beständigkeit der Größe des Assoziationsfaktors durch die Anwesenheit der noch undissoziierten Molekeln bedingt wird, so muß man annehmen, daß sie bei dem Prozesse der Entstehung der assoziierten Ionen eine größere Rolle spielen, als uns beim ersten Anblick scheint. Falls wir einerseits den Umstand in Betracht ziehen, daß die Molekeln eines jeden Lösungsmittels, das ein Ionisierungsvermögen besitzt, immer polymerisiert sind, und anderseits die Tatsache, daß der primäre Zerfall der Molekeln in Ionen durchaus unbewiesen ist, so wird das wahrscheinlichste Schema der elektrolytischen Dissoziation folgendes sein:

undissoziierte Molekeln des Elektrolyten + polymerisierte Molekeln des Solvens ⇄

⇄ assoziierte ⇄ freie
→ Ionen → Ionen.

Gemäß diesem Schema verläuft die Dissoziation des Gelösten in Ionen nicht in einem, sondern in zwei Stadien: zuerst treten die undissoziierten Molekeln des Elektrolyten in Reaktion doppelter Umsetzung mit den polymerisierten Molekeln des Solvens, was zur Bildung der assoziierten Ionen führt, und erst nachher zerfallen diese letzteren in freie Ionen. Folglich bilden sich freie Ionen nicht aus den Molekeln des Elektrolyten, sondern aus den assoziierten Ionen, und daher sind sie kein primäres, sondern ein sekundäres Dissoziationsprodukt.

Fassen wir die einzelnen Schlüsse zusammen, so gelangen wir zu folgender Vorstellung über den Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation. Zur unentbehrlichen Bedingung ihres Eintretens gehört die Anwesenheit einer Zahl polymerisierter Molekeln in dem gegebenen Lösungsmittel. Wenn die Molekeln des Lösungsmittels nicht polymerisiert sind, so ist es wahrscheinlich nicht imstande, die in ihm Gelösten zu dissoziieren, oder es besitzt nur ein geringes Ionisierungsvermögen. Die Natur der Kräfte, die die Molekeln des Solvens zu polymeren Komplexen verbindet, ist heutzutage noch nicht aufgeklärt, aber man kann annehmen, daß diese Kräfte elektrischer Natur sind. Je größer sie sind, desto höher ist einerseits die Dielektrizitätskonstante des Solvens, und desto größer ist andrerseits sein Ionisierungsvermögen. Dasselbe könnte man etwas anders ausdrücken; nämlich, man kann annehmen, daß die polymerisierten Molekeln des Solvens ein Quantum Ionisierungsenergie besitzen. Von der Menge dieser Energie in dem gegebenen Solvens ist einerseits die Größe der Dielektrizitätskonstante des Solvens und anderseits sein Dissoziierungsvermögen abhängig. Bei der Auflösung in solch einem Solvens des Elektrolyten AB treten seine polymerisierten Molekeln M_n sogleich in Reaktion doppelter Umsetzung mit den Molekeln des Elektrolyten:

$$x(AB) + y(M_n) \rightleftarrows x\left[\overset{+}{A}\left(\frac{ny}{2x}M\right)\right] + x\left[\overset{-}{B}\left(\frac{ny}{2x}M\right)\right].$$

Diese Reaktion verläuft entweder in einer oder in mehreren Stufen. Wie sie auch verlaufen mag, ihr Produkt wird eine Menge der assoziierten Ionen sein:

$$x\left[\overset{+}{A}\left(\frac{ny}{2x}M\right)\right], \quad x\left[\overset{-}{B}\left(\frac{ny}{2x}M\right)\right].$$

Gleich nach der Entstehung zerfällt ein Teil der assoziierten Ionen in freie Ionen und unpolymerisierte Molekeln des Solvens:

$$\overset{+}{A}\left(\frac{ny}{2x}M\right), \quad \overset{-}{B}\left(\frac{ny}{2x}M\right) \rightleftarrows \overset{+}{A}, \overset{-}{B}, M,$$

und in der Lösung stellt sich das Gleichgewicht ein:

undissoziierte Molekeln ⇄ assoziierte ⇄ freie
des Elektrolyten → Ionen → Ionen.

Als wesentlichster Faktor, der dieses Gleichgewicht quantitativ definiert, erscheint die Zahl der Molekeln des Solvens q, die an der Ionisierung einer Molekeln des Elektrolyten teilnehmen und nachher mit dem entstehenden Ion zum assoziierten Ion sich verbinden. Diese Zahl ist nämlich die Zahl, die ein Quantum der Ionisierungsenergie besitzt, das gerade für die Spaltung einer Molekel des Elektrolyten in Ionen genügend ist: nach der Ionisation verbindet sich die eine Hälfte der Molekeln q mit dem Anion, und die andere Hälfte mit dem Kation. Es ist klar, daß diese Molekelzahl q erstens proportional der Abspaltungsenergie des Ions ist: je größer diese Energie ist, d. h. je schwerer ein Elektrolyt dissoziiert wird, desto größer muß die Zahl der polymerisierten Molekeln des Solvens für die Dissoziation einer seiner Molekel sein. Anderer-

Digitized by Google

seits ist die Abspaltungsenergie des Ions umgekehrt proportional der Dissoziationskonstante des Elektrolyten: je schwerer ein Elektrolyt dissoziiert wird, desto kleiner ist seine Dissoziationskonstante. Hieraus folgt, daß die Zahl der Molekeln des Solvens, die mit einem Ion des Elektrolyts sich assoziieren, umgekehrt proportional der Dissoziationskonstante des Elektrolyts sein muß.

Zweitens muß diese Zahl umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante des Solvens sein: je kleiner diese letztere ist, desto geringer ist das Quantum der Ionisierungsenergie in den polymerisierten Molekeln des Solvens, und eine desto größere Zahl dieser Molekeln wird für die Dissoziation einer Molekel des Elektrolyten notwendig sein; daher muß die Zahl der Molekeln des Solvens $q/2$, die mit einem Ion zu dem assoziierten Ion sich verbinden, umgekehrt proportional: 1. der Dissoziatiationskonstante K und 2. der Dielektrizitätskonstante D sein:

$$\frac{q}{2} = k \cdot \frac{1}{K \cdot D},$$

wo k ein Koeffizient ist. Wenn das Ion polyvalent ist, so ist die Molekelzahl $q/2$, die einer Valenz zukommt:

$$\frac{q}{2} = k' \cdot \frac{1}{K \cdot D \cdot n},$$

wo n die Valenz des Ions ist. Andererseits ist der Assoziationsfaktor e umgekehrt proportional $q/2$: je größer die Zahl der Molekeln des Solvens ist, die mit dem Ion assoziiert sind, desto kleiner ist die Geschwindigkeit und folglich auch der Assoziationsfaktor des Ions. Hieraus erhalten wir:

$$e = k' \cdot n \cdot K \cdot D,$$

wo k' ein anderer Koeffizient ist. Setzen wir $k' = {}^1/_2$, so erhalten wir die Gleichung (6):

$$e = \frac{n \cdot K \cdot D}{2}.$$

Die Art der hier vorgelegten Vorstellung über den Mechanismus der Entstehung der Ionen erlaubt uns dieser Gleichung eine rationelle Begründung zu geben. Diese Begründung führt uns zugleich zu einer sehr wichtigen Schlußfolgerung: nur diejenigen Ionen sind mit einer gleichen Zahl der Molekeln des Solvens assoziiert, denen eine gleiche Abspaltungsenergie entspricht, d. h. assoziierte Ionen haben in der Lösung solch eines Elektrolyten eine und dieselbe Zusammensetzung. Das sind alle binären Elektrolyte. Da ihre Molekeln nur in zwei Ionen zerfallen, so ist es selbstverständlich, daß die Abspaltungsenergie eines jeden von ihnen eine und dieselbe sein muß. Wenn wir die Gleichung (6) in diesem Falle anwenden, so gibt sie uns einen wirklichen Wert des Assoziationsfaktor e, und dieser letztere, in die Gleichungen (7) und (8) eingesetzt, gibt uns wieder die wirklichen Werte von A und S.

Dagegen zerfallen die Molekeln der ternären, quaternären und überhaupt der polyionigen Elektrolyte, wie auch polymerisierte Molekeln, in Ionen von verschiedener Abspaltungsenergie. In Bezug auf die polyionigen Elektrolyte ist dieses ohne weiteres klar: infolge der entstandenen Ladung ist die Abspaltungsenergie eines jeden folgenden Ions größer als die des vorhergehenden. Um zu derselben Überzeugung in Bezug auf polymerisierte Molekeln zu gelangen, betrachten wir die Dissoziation der polymerisierten Molekel $(AB)_m$ eines Elektrolyten. In ihrem ersten Stadium zerfällt eine Molekel von dem Komplexe $(AB)_m$ in zwei assoziierte Ionen, aber der eine von ihnen bleibt mit dem Rest der polymerisierten Molekel verbunden, indem er ein komplexes Ion (I) bildet:

$$2(AB)_m + 2pM_n \rightleftarrows (AB)_{m-1}\overset{+}{A}_1\left(\frac{pn}{2}M\right),$$

$$(AB)_{m-1}\overset{-}{B}_1\left(\frac{pn}{2}M\right), \quad \overset{+}{A}\left(\frac{pn}{2}M\right), \quad \overset{-}{B}\left(\frac{pn}{2}M\right).$$

Im zweiten Stadium zerfällt das komplexe Ion in ein assoziiertes Ion und den Rest der polymerisierten Molekel $(AB)_{m-1}$. Dieser Zerfall, wie die Dissoziation überhaupt, vollzieht sich unter Mitwirkung der polymerisierten Molekeln des Solvens, von denen die Hälfte nachher sich mit dem abgespaltenen assoziierten Ion verbindet:

$$(AB)_{m-1}\overset{+}{A}\left(\frac{pn}{2}M\right) + sM_n$$

$$\rightleftarrows (AB)_{m-1}\left(\frac{sn}{2}M\right) + \overset{+}{A}\left[\frac{n(p+s)}{2}M\right].$$

Das sich im zweiten Stadium bildende assoziierte Ion ist folglich mit einer größeren Zahl der Molekeln des Solvens als dasselbe Ion des ersten Stadium verbunden. Diese Zahl entspricht der Energie der Abspaltung des einen Ions von dem anderen (Stadium 1) plus der Energie der Abspaltung eines assoziierten Ions von dem Rest der polymerisierten Molekel (Stadium 2). Dasselbe wiederholt sich bei der Dissoziation des Restes $(AB)_{m-1}$ der polymerisierten Molekel, aber das Ion, das im zweiten Stadium der Dissoziation dieses Restes entsteht, wird noch mit einer größeren Zahl der Molekeln des Solvens verbunden sein; denn je nach der Verminderung der Zahl der Molekeln in Komplexe $(AB)_m$, muß der Zusammenhang zwischen den nachgebliebenen Molekeln stärker werden, und folglich muß sich auch die Energie der Abspaltung des assoziierten Ions von ihnen vergrößern. Also, wenn die Molekel des Elektrolyten polymerisiert ist, so sind die Ionen, die durch ihre Dissoziation entstehen, mit einer verschiedenen Zahl der Molekeln des Solvens zu assoziiertem Ion verbunden. Die assoziierten Ionen in der Lösung mit solchen Molekeln haben verschiedene Zusammensetzung, d. h. die Atmosphäre der assoziierten Ionen solch einer Lösung ist heterogen, und darum erhalten

Digitized by Google

wir aus der Gleichung (6), falls sie auf solch eine Lösung angewendet wird, nur einige Mittelwerte des Assoziationsfaktors, und folglich verlieren die die Gleichungen (7) und (8) in diesem Falle ihren rationellen Sinn: die Bestimmung der wirklichen Werte von A und S wird unmöglich. Die Werte von A und S können in diesem Falle nur zu Orientierungszwecken dienen.

Dies ist in den Hauptzügen die hier entwickelte Vorstellung über den Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation. Es entsteht die Frage, inwiefern sie der wirklichen Tatsache entspricht? Dieser Vorstellung liegt die Annahme zugrunde von dem Vermögen der polymerisierten Molekeln des Solvens in eine Reaktion doppelter Umsetzung mit den Molekeln des Elektrolyten zu treten, wobei assoziierte Ionen gebildet werden. Diese Annahme ist ebenso wahrscheinlich und in eben solchem Grade durch das experimentelle Material begründet, wie die allgemein angenommene Theorie der primären Entstehung der freien Ionen in der Lösung. Die letztere berührt überhaupt wenig die Frage über den Mechanismus der Ionenbildung: der Schwerpunkt der heutigen Theorie der elektrolytischen Dissoziation liegt auf dem Gebiete der Beziehungen zwischen den schon entstandenen Ionen und dem Ionisierungsmittel. Darum ist die Diskussion der Frage über die Richtigkeit des oben entwickelten Standpunkts kaum möglich, denn es fehlt an entsprechenden experimentellen Beweisen. Anders steht es um die Frage ihrer Vorzüge, die ganz klar sind. Die Theorie der primären Entstehung der Ionen ist nicht imstande, den wahrscheinlich bestehenden Zusammenhang zwischen der Polymerisation der Molekeln des Solvens und seinem Ionisierungsvermögen zu erklären. Die hier dargelegte Theorie leistet dies; sie klärt das Wesen des Unterschieds zwischen schwachen und starken Elektrolyten auf, sie geht von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus, der alle möglichen Beziehungen des Elektrolyten und des Solvens umfaßt und darum die Anordnung des experimentellen Materials in Betreff der besprochenen Frage ermöglicht; sie schafft auch die Basis zur weiteren tieferen Erforschung der Natur der Lösungen. Darin liegen ihre Vorzüge, darin liegt auch auch das Hauptargument für ihre Anererkennung.

Riga, Lettland, 5. April 1929.

(Eingegangen 29. April 1929.)

DAS REDUKTIONSGLEICHGEWICHT DES BLEISULFIDS UND DIE CHEMISCHEN KONSTANTEN VON SCHWEFEL UND SCHWEFELWASSERSTOFF.

Von *Karl Jellinek* und *August Deubel.*

Zwecks Ermittelung der chemischen Konstanten von Schwefel und Schwefelwasserstoff wurde das Reduktionsgleichgewicht

$$PbS + H_2 \rightleftarrows Pb + H_2S$$

nach der Strömungsmethode untersucht. Bei 515°C war dieses Gleichgewicht bereits von K. Jellinek und J. Zakowski[1]) ermittelt worden. Die Untersuchung wurde nun mit verbesserten Mitteln bis auf 1000°C ausgedehnt.

1. Das Reduktionsgleichgewicht $PbS + H_2 \rightleftarrows Pb + H_2S$.

Über zwei je 6 cm lange Porzellanschiffchen, die mit 13 g PbS gefüllt waren und in einem Porzellanrohr lagen, wurde H_2 geleitet. Das Porzellanrohr wurde in einem elektrischen Ofen geheizt und die Temperatur mittels eines Pt-, PtRh-Thermoelementes, das im Innern des Reaktionsrohres sich befand, gemessen. Längs der Schiffchen variierte die Temperatur keinesfalls mehr als um $\pm 3^0$ um die Mitteltemperatur. Der Wasserstoff, aus $Zn + H_2SO_4$, war durch alkalische $KMnO_4$ lsg. gereinigt, von O_2 durch glühenden Pt-Asbest befreit und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das PbS war durch Fällung von analysenreinem Bleiacetat in verdünnt salpetersaurer Lösung mit H_2S hergestellt und im CO_2-Strom auf Rotglut zur Entfernung von H_2O und überschüssigem Schwefel erhitzt. Das PbS war nach Analyse 99,8%ig. Es sah nach der Herstellung blauschwarz aus und verwandelte sich durch Erhitzen auf Reaktionstemperatur in glänzende, schöne Kryställchen. Das Blei wurde erst durch die Reaktion im Ofen erzeugt und war in merklichen Mengen vorhanden. Es waren bei allen Reaktionstemperaturen zwei kondensierte Phasen vorhanden, 1. geschmolzenes Blei (Schmelzpunkt 327°C), das mit PbS gesättigt ist und nach dem Befund von K. Friedrich und A. Leroux[1]) bei 800°C nur etwa 4 Mol-% PbS, bis 900°C nur etwa 9 Mol-% PbS, bis 1000°C dagegen schon bis etwa 50 Mol-% PbS auflöst und 2. krystallisiertes reines PbS, dessen Schmelzpunkt erst bei 1112°C liegt. Das Verhältnis von H_2 und H_2S in dem abziehenden Gasgemisch wurde durch Absorption des H_2S in NaOH und Auffangen des H_2 über Wasser festgestellt. Das gebildete Na_2S wurde durch Einfließenlassen in salzsaure Jodlösung und Titration des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Der Dampfdruck des Pb beträgt bei 1000°C erst etwa 2 mm Hg, der des PbS bereits[2]) 17 mm Hg. Für die Bestimmung des Ver-

[1]) K. Jellinek und J. Zakowski, Ztschr. anorgan. Chem. **142**, 26 (1925).

[1]) K. Friedrich und A. Leroux, Metall. **2**, 536 (1905).

[2]) Siehe R. Schenck und A. Albers, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 164 (1919).

Digitized by Google

hältnisses $\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$ bedingt dies jedoch keinerlei Fehler; denn das in die kältere Zone des Reaktionsrohres sublimierende PbS vermag mit dem Gemisch aus H_2 und H_2S nicht zu reagieren, da bei tieferen Temperaturen weniger H_2S im Gleichgewichtsgemisch vorhanden ist. Auch eine numerische Berücksichtigung des Dampfdruckes von PbS erübrigt sich, da das Verhältnis $\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$ unabhängig vom absoluten Werte der Einzeldrucke unmittelbar durch die Analyse gegeben ist.

Durch Anwendung eines Gemisches von H_2S, H_2 war von der H_2S-Seite kein Gleichgewicht zu erzielen, da H_2S zu langsam durch PbS hindurchdiffundiert, um nach der Strömungsmethode eine Gleichgewichtseinstellung zu geben.

Die Versuchsresultate von der H_2-Seite sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

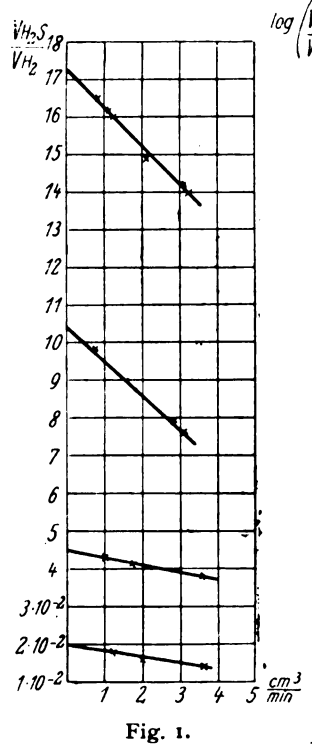


Fig. 1.

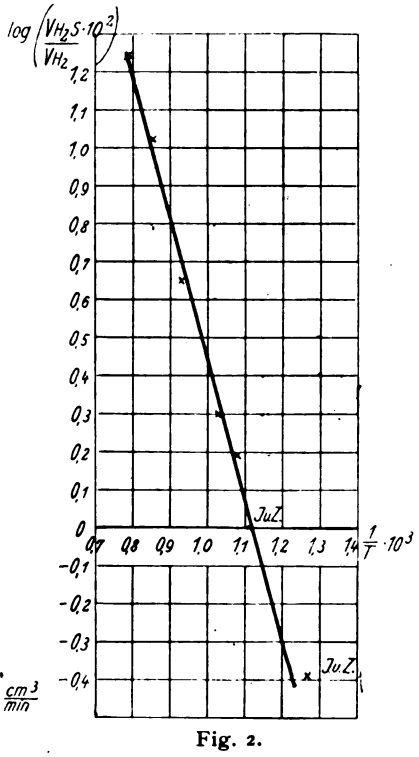


Fig. 2.

In Tabelle 1 sind als Strömungsgeschwindigkeiten angegeben die Quotienten der Summe der auf Normalbedingungen reduzierten Gasvolumina. $H_2 + H_2S$ durch die Versuchsdauer in Minuten Die graphische Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null ist aus Fig. 1 für die vier höchsten Temperaturen ersichtlich. In Fig. 2 sind noch die Werte von $\log\left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \cdot 10^2\right)$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ aufgetragen und auch die zwei Daten von Jellinek und Zakowski verzeichnet. Man sieht, daß alle Daten mit Ausnahme des bei der tiefsten Temperatur gemessenen, ungenauesten Versuches in eine gerade Linie fallen.

Tabelle 1.
$PbS + H_2 \rightleftarrows Pb + H_2S$.

Absolute Temperatur	Versuchsdauer min	Strömungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3}{min}$	Vol H_2 0^0, 760 mm	Verbr. cm^3 n/10 J_2	$\frac{V_{H_2S}}{V_{H_2}} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$
T = 1273°					
	32	3,2	88,8	11,04	$14,0 \cdot 10^{-2}$
	33,5	3,1	89,5	11,30	$14,2 \cdot 10^{-2}$
	49	2,1	89,8	11,98	$14,9 \cdot 10^{-2}$
	83	1,2	87,8	12,52	$16,0 \cdot 10^{-2}$
	90	1,1	88,7	12,89	$16,2 \cdot 10^{-2}$
	112	0,8	89,9	13,25	$16,5 \cdot 10^{-2}$
	—	0	—	—	$17,3 \cdot 10^{-2}$
T = 1173°					
	47	3,1	133,5	9,14	$7,6 \cdot 10^{-2}$
	51	2,8	133,6	9,48	$7,9 \cdot 10^{-2}$
	79	1,8	133,4	10,51	$8,8 \cdot 10^{-2}$
	211	0,7	137,4	11,95	$9,8 \cdot 10^{-2}$
	—	0	—	—	$10,4 \cdot 10^{-2}$
T = 1073°					
	65	3,6	226,4	7,58	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	128	1,8	226,1	8,17	$4,1 \cdot 10^{-2}$
	245	1,0	227,7	8,81	$4,3 \cdot 10^{-2}$
	—	0	—	—	$4,5 \cdot 10^{-2}$
T = 973°					
	125	3,6	453,1	6,10	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	229	2,0	451,3	6,45	$1,6 \cdot 10^{-2}$
	400	1,2	454,4	7,19	$1,8 \cdot 10^{-2}$
	—	0	—	—	$2,0 \cdot 10^{-2}$
T = 928°					
	127	3,7	451,7	6,64	$1,65 \cdot 10^{-2}$
	140	3,4	451,7	6,44	$1,60 \cdot 10^{-2}$
	222	2,1	450,1	6,39	$1,59 \cdot 10^{-2}$
	230	1,0	226,1	3,02	$1,50 \cdot 10^{-2}$
	—	0	—	—	$1,55 \cdot 10^{-2}$

2. Ermittelung der S_2-Tension über Pb, PbS.

Zur Ermittelung der S_2-Tension über Pb, PbS muß man nun das sehr gut von G. Preuner und Schupp[1]) sowie von M. Randall und F. R. von Bichowsky[2]) ermittelte Gleichgewicht der H_2S-Dissoziation: $2\,H_2 + S_2 \rightleftarrows 2\,H_2S$ heranziehen. Dieses Gleichgewicht läßt sich nach G. N. Lewis und M. Randall[3]) folgendermaßen darstellen. In die Gleichung der differenziierten Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln \left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}} \right)}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}$$

kann man unter Verwendung der von Lewis gegebenen Molekularwärmen:

$$C_{p,H_2} = 6{,}50 + 0{,}0009\,T;$$
$$C_{p,S_2} = C_{p,O_2} = 6{,}5 + 0{,}0010\,T;$$
$$C_{p_{H_2S}} = C_{p_{H_2O}} = 8{,}81 - 0{,}0019\,T + 0{,}00000222\,T^2$$

für Q_p setzen:

[1]) G. Preuner und W. Schupp, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 157 (1909).

[2]) M. Randall und F. R. v. Bichowsky, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 368 (1918).

[3]) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik, S. 502, Wien 1927, J. Springer.

Digitized by Google

$Q_p = Q_0 + 0{,}94\,T + 0{,}0057\,T^2 - 0{,}00000074\,T^3$. Hierbei ist mangels bekannter Daten die Größe C_{p,S_2} gleich der des nächstverwandten Gases C_{p,O_2} gesetzt und ebenso $C_{p_{H_2S}} = C_{p_{H_2O}}$. Diese Annahme bewährt sich sehr gut. Durch Anpassung an die Versuchsdaten, die von $T = 1023$ bis $T = 1667$ reichen, erhält man die ausgezeichnet stimmende Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \log K_p = \log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}} &= \frac{19200}{4{,}571\,T} - \frac{0{,}94}{1{,}985} \log T \\ &- \frac{0{,}00165}{4{,}571}\,T + \frac{0{,}00000037}{4{,}571}\,T^2 - \frac{1{,}60}{4{,}571} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Man braucht jetzt nur von $\log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$, das wir im Reduktionsgleichgewicht fanden, die Gleichgewichtskonstante K_p der H_2S-Dissoziation für dasselbe T zu subtrahieren, um $^1/_2 \log p_{S_2}$ zu erhalten.

Tabelle 2.
S_2-Tensionen von PbS.

T	$\log \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}$ gef.	$\log K_p = \log \left(\frac{p_{H_2S}}{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}}\right)$	$\log p_{S_2}$ Atm.
903	− 2,00	+ 2,62	− 9,24
928	− 1,81	+ 2,49	− 8,60
973	− 1,70	+ 2,26	− 7,92
1073	− 1,35	+ 1,82	− 6,34
1173	− 0,98	+ 1,45	− 4,86
1273	− 0,76	+ 1,13	− 3,78

In Fig. 3 sind $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ und $\log p_{S_2}$ aufgetragen. Man erhält wieder eine gerade Linie.

3. Ermittelung der chemischen Konstanten von S_2 aus dem Gleichgewicht $2\,Pb + S_2 \rightleftarrows 2\,PbS$.

Zuerst wurde die Wärmetönung Q_p für die Dissoziation des PbS ermittelt. Gleichgültig, ob das Pb wenig oder viel PbS gelöst enthält, gilt für die Gleichgewichte der gesättigten Bleiphase für relativ kleine Temperaturintervalle die integrierte Reaktionsisochore mit konstantem Q_p:

$$\log p_{S_2,1} - \log p_{S_2,2} = -\frac{Q_p}{4{,}571} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \quad (2)$$

Hieraus berechnet sich mit $T_1 = 1173$, $T_2 = 973$, $\log p_{S_2,1} = -4{,}86$, $\log p_{S_2,2} = -7{,}92$ der Wert

$$\underline{Q_p = 79930 \text{ cal für } T = -1073.}$$

Diese Wärmetönung können wir bei bekannten Molwärmen der Reaktionsteilnehmer auf $T = O$ reduzieren. Hierbei setzen wir jetzt wie bei O_2 als Molwärme für S_2 den Ausdruck[1]);

$$C_{p,S_2} = \frac{7}{2} R + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right),$$

wo φ eine Planck-Einsteinsche Funktion mit 2 Freiheitsgraden und einem Θ-Wert von 3600 bedeutet. Es wird dann:

$$\left.\begin{aligned} 79930 = Q_0 + 3{,}5\,RT + E_{S_2} \\ + 2\int_0^T C_{Pb} \cdot dT - 2\int_0^T C_{PbS} \cdot dT, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wo E_{S_2} die Schwingungsenergie der S-Atome in S_2 ist[1]). Das Integral für Pb besteht aus folgenden Gliedern:

$$2\int_0^T C_{Pb} \cdot dT = 2\int_0^{600} C_{Pb\,f} \cdot dT + 2\,\varrho_{Pb} \cdot dT + 2\int_{600}^T C_{Pb\,fl} \cdot dT.$$

Das Glied für das feste Pb ist nach den Tabellen von Miething[2]) 7344 cal, für die Schmelzwärme des Pb wurde nach Landolt-Börnstein[3]) 1200 cal pro Grammatom genommen, endlich ist die Molwärme von reinem flüssigen Pb konstant zu 7,04 cal nach Jitaka[4]) gesetzt[5]).

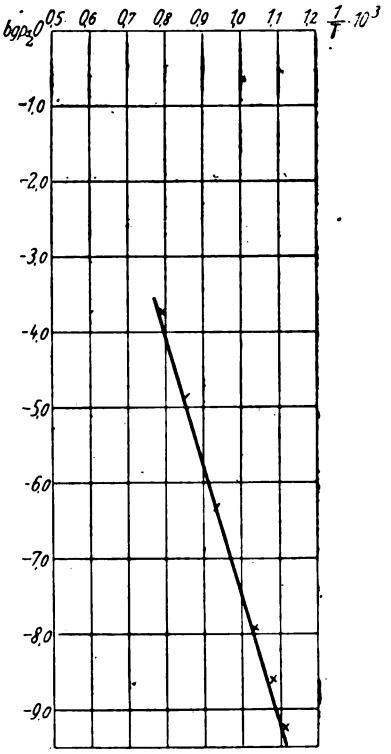


Fig. 3.

[1]) Siehe A. Eucken in Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 11. Aufl., Bd. III, 1, S. 647.

[1]) E_{S_2} ist aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, Ergänzungsband, zu entnehmen.

[2]) H. Miething, Tabellen zum Wärmeinhalt fester Körper, Abhdlg. d. dtsch. Bunsenges. Nr. 9, Halle 1920, Knapp.

[3]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabelle, 5. Aufl. S. 1467.

[4]) Jitaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. 8, 99 (1919).

[5]) In die Gleichung für $C_{Pb\,fl}$ müßte genau genommen die Molwärme der an PbS gesättigten Bleilösung eingesetzt werden. Bezeichnen wir die Wärmetönung bei Bildung von PbS aus S_2 und reinem geschmolzenen Pb mit $Q_{p,r}$, die aus S_2 und gesättigter Lösung von PbS in Pb mit $Q_{p,u}$, die Zahl der gelösten Mole PbS in 1 Mol Pb mit x, die Lösungswärme mit L, so wird:

$$Q_{p,r} = Q_{p,u} - 2\,x\,L$$

Digitized by Google

Die Molwärme des PbS ist von E. D. Eastman und W. H. Rodebush[1]) von T = 63,8 bis T = 282,7 gemessen worden, während für höhere Temperaturen Bornemann und Hengstenberg[2]) die mittleren Molekularwärmen zwischen o und 100° C zu 11,96 cal, zwischen o bis 300° C zu 12,35 cal und zwischen o bis 600° C zu 12,92 cal fanden. Es wurde nun die Debyesche Größe Θ für PbS aus den tiefsten Messungen mit Hilfe der für eine Debyesche Funktion berechneten Tabellen ermittelt, wobei keine Korrektur für C_v angebracht wurde.

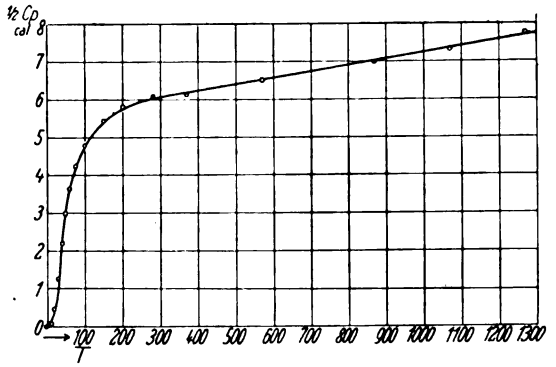


Fig. 4.

und wie man durch einen Kreisprozeß nach Kirchhoff leicht sieht:

$$\frac{dQ_{p,u}}{dT} = 2\,C_{Pb,ges.} + C_{pS_2} - 2\,C_{PbS} - 2\,x\,C_{PbS},$$

wo $C_{Pb.ges.}$ die Molwärme der gesättigten Pb-Lösung ist und bedacht werden muß, daß vor der Reaktion das Blei PbS auflöst und nach der Reaktion das gelöste PbS aus dem Pb sich abscheidet. Nun gilt aber jedenfalls sehr angenähert für die Molwärme der gesättigten Pb-Lösung:

$$2\,C_{Pb\,ges} = 2\,C_{Pb\,fl} + 2x\,C'_{PbS} + 2\frac{dx}{dT}L,$$

wo die Molwärme des gelösten PbS, d. h. C_{PbS} nahe gleich der des reinen festen PbS sein wird. Somit wird endlich:

$$\frac{dQ_{p,u}}{dT} = 2\,C_{Pb\,fl} + 2x\,C'_{PbS} + 2\frac{dx}{dT}L + C_{p,S_2} - 2\,C_{PbS} - 2x\,C_{PbS}$$
$$= 2\,C_{Pb\,fl} + 2\frac{dx}{dT}L + C_{pS_2} - 2\,C_{PbS}.$$

Die Lösungswärme von 1 Mol PbS dürfte, da die Schmelzwärme von 1 Grammatom Pb 1200 cal und die von 1 Grammatom S 300 cal beträgt, etwa 1500 cal sein. Die Größe $\frac{dx}{dT}$ ist von T = 600 bis 1100° etwa $1{,}10^{-4}$ und $\frac{dx}{dT}\cdot L$ etwa 0,15 cal, von T = 1100 bis T = 1200 ist $\frac{dx}{dT}$ etwa $5{,}10^{-4}$, die Größe $\frac{dx}{dT}\cdot L$, also etwa 0,8 cal. Zwischen T = 1200 und T = 1300 wird $\frac{dx}{dT}$ etwa $1{,}10^{-3}$ und $\frac{dx}{dT}\cdot L = 15$. Wie die weitere Rechnung lehrt, kann aber selbst für dieses Temperaturgebiet noch genügend genau so gerechnet werden, als ob das Blei rein wäre.

[1]) E. D. Eastman und W. H. Rodebush, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 497 (1918).

[2]) Bornemann und Hengstenberg, Metall und Erz, **17**, 313 u. 339 (1920).

Tabelle 3.
Θ für PbS.

T	$\frac{C_p}{2}$ beob.	$\frac{\Theta}{T}$	Θ
63,8	3,86	3,10	198,8
66,6	3,98	2,97	197,8
70,0	4,05	2,90	203
73,1	4,17	2,78	203,2
75,9	4,20	2,75	209
78,8	4,32	2,63	207
81,7	4,40	2,55	208
84,6	4,44	2,51	212
87,4	4,54	2,40	210
90,1	4,56	2,38	214
100,0	4,80	2,13	213

Mittels der Größe $\Theta = 200$ wurde nun die C_p-Kurve für PbS nach unten ergänzt, während nach oben aus den Daten von Bornemann sich ergibt:

$$C_{p,m} = 11{,}78 + 0{,}00185\,t$$

oder nach $C_w = (t - t_0)\frac{dC_m^{t_0 t}}{dt} + C_m^{t t_0}$ sich die in Tabelle 4 verzeichneten Werte von $C_{p,w}$ ergeben.

Tabelle 4.

T	$C_{p,w}$
373	12,15
573	12,91
873	14,03
1073	14,74
1273	15,48

In Figur 4 ist jetzt der Temperaturverlauf von $C_{p,w}$ ersichtlich.

Aus Fig. 4 wurde nun $^1/_2\int_0^T C_{p,PbS}\cdot dT$ graphisch ermittelt und die Werte in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5.
Wärmegehalt für $^1/_2$ PbS

T	$^1/_2\int_0^T C_w\cdot dT$. o cal.
100	258
200	762
273	1141
300	1347
400	1952
500	2577
600	3220
700	3880
800	4560
903	5221
928	5398
973	5720
1073	6450
1173	7265
1273	8030

Tabelle 6.

T	$\frac{1}{2}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbS}\cdot dT$
100	1,74
200	3,96
300	5,61
400	6,95
500	8,07
600	9,03
700	9,88
800	10,63
900	11,30
1000	11,92
1100	12,50
1200	13,04
1300	13,55

Aus Gl. 3 wird jetzt:

$$79930 = Q_0 + 7456 + 270 + 7344 + 2400 + 5660 - 25800$$

Digitized by Google

und daher

$$Q_0 = 81600 \text{ cal}^1) \text{ für } 2 \text{ Mol PbS.}$$

Die Bildungswärme für PbS, das aus $Pb(NO_3)_2$ lsg. mit Na_2S gefällt war, ist für Zimmertemperatur von Thomsen und von Berthelot beobachtet worden. Sie fanden[2]) 20900 cal bzw. 20300 cal. Hierbei ist der Ausgangszustand festes Blei und rhombischer Schwefel. Nun fand aber F. Pollitzer[3]) aus der Bildungswärme des H_2S aus den gasförmigen Elementen (Dissoziationsgleichgewicht) und aus der von ihm selbst ermittelten Bildungswärme von H_2S aus rhombischem Schwefel (Gleichgewicht $S_{rh} + 2\,HJ = H_2S + J_{2f}$) die Wärmetönung für den Übergang $2\,S_{rh} \rightarrow S_2$. Pollitzer setzt:

$$\begin{array}{rl} 2\,H_2 + S_2 = 2\,H_2S + & 39400 \text{ cal} \\ 2\,H_2S = 2\,H_2 + 2\,S_{rh} - & 10000 \text{ cal} \\ \hline S_2 = 2\,S_{rh} + & 29400 \text{ cal.} \end{array}$$

Lewis und Randall finden 29700 cal. Nehmen wir rund 29500 cal, so wird weiter:

$$2\,Pb + 2\,S_{rh} = 2\,PbS + 41200 \text{ cal (Mittel Berthelot-Thomsen)}$$

$$S_2 = 2\,S_{rh} + 29500 \text{ cal}$$

$$2\,Pb + S_2 = 2\,PbS + 70700 \text{ cal.}$$

Reduziert man dies noch auf $T = 0$ mittels der Gleichung:

$$Q_p = Q_0 + \frac{7}{2}RT + E_{S_2} + 2\int_0^{290} C_{Pb} - 2\int_0^{290} C_{PbS} \cdot dT,$$

bzw. $70700 = Q_0 + 2015 + 0 + 3186 - 5000$,

so wird endlich $Q_0 = 70500$ cal.

Der Unterschied zwischen der von uns gefundenen Wärmetönung von 81600 und 70500 cal, d. h. etwa 11000 cal pro 2 Mol PbS wird dadurch zu erklären sein, daß wir mit schön kristallisiertem PbS arbeiteten, dagegen Berthelot-Thomsen gefälltes amorphes verwendeten. Es beträgt z. B. die Umwandlungswärme[4]) von gefälltem PbSe in kristallisiertes pro 2 Mol + 7400 cal, bei 2 ZnSe sogar 14600 cal, bei CdSe + 9800 cal und ähnlich bei andern Metallseleniden; bei Sb_2S_3 ist die Umwandlungswärme von gefälltem in schwarzes 5600 cal. Wir müssen natürlich mit dem von uns gefundenen Wert Q_0 weiter rechnen. Wir nehmen also an, daß die Umwandlungswärme von gefälltem PbS in kristallisiertes bei Zimmertemperatur pro 1 Mol 5500 cal beträgt.

Für die Schwefeltension (in Atm.) des PbS gilt[1]) oberhalb des Schmelzpunktes von Pb, aber bei festem PbS[2]):

$$\log p_{S_2} = \underset{\text{I}}{-\frac{Q_0}{4{,}571\,T}} \underset{\text{II}}{+ 3{,}5 \log T} + \underset{\text{III}}{\frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{E_{S_2}}{T^2} \cdot dT} + \frac{2}{4{,}571}\left[\underset{\text{IV}}{\int_0^{600}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Pbf} \cdot dT} + \underset{\text{V}}{\int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\left(\int_0^{600} C_{Pbf} \cdot dT + \varrho_{Pb}\right.}\right.$$

$$\left. \underset{\text{VII}}{+\int_{600}^T C_{Pbfl} \cdot dT}\right)\Big] - \underset{\text{VIII}}{\frac{2}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbSf} \cdot dT} + \underset{\text{IX}}{C_{S_2}}. \quad (4)$$

In dieser Gleichung ist für Q_0 zu setzen 81600, das Glied III ist den Tabellen von Landolt-Börnstein zu entnehmen, [Planck-Einsteinfunktion $\varphi\left(\frac{3600}{T}\right)$], IV ist nach Miethings Tabellen + 6,17, Glied V wird $\frac{2 \cdot 3672}{4{,}571}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{T}\right)$, Glied VI $\frac{2 \cdot 1200}{4{,}571}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{T}\right)$, Glied VII mit $C_{Pbfl} = 7{,}04$ wird $\frac{14{,}08}{1{,}985}\log\frac{T}{600} + \frac{14{,}08}{4{,}571}\left(\frac{600}{T} - 1\right)$, Glied VIII für C_{PbS} wurde graphisch ermittelt. Bis $T = 100$ wurde dieses Glied nach einer Debyefunktion mit $\Theta = 200$ berechnet; oberhalb $T = 100$ wurde $\frac{1}{2 \cdot T^2}\int_0^T C_p \cdot dT$ nach Tabelle 5 berechnet, aufgetragen und durch graphische Integration $\frac{1}{2}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$ ermittelt. Die ermittelten Daten, die höchstens um 0,1 unsicher sind, stehen in Tabelle 6.

Die Resultate der Berechnungen nach Gl. 4 sind nun in Tabelle 7 niedergelegt.

Die chemische Konstante des S_2 ergibt sich also zu $C_{S_2} = +2{,}43$. Um ein Urteil über die Genauigkeit von C_{S_2} zu gewinnen, wollen wir bedenken, daß die Unsicherheit in $\log p_{S_2}$ höchstens $\pm 0{,}1$ ist, daß weiter wegen Unsicherheit von Q_0 um etwa 500 cal in Glied I eine Unsicherheit von etwa $\pm 0{,}1$ besteht, Glied II enthält keine Unsicherheit, Glied III spielt keine Rolle, Glied IV ist sicher, ebenso Glied V und VI. Die Unsicherheit in Glied VII

---

[1]) Würden wir für C_{Pbfl} statt 7,04 den wegen der Löslichkeit von PbS um 0,15 cal scheinbar vergrößerten Wert nehmen, so würde dadurch Q_0 um 150 cal kleiner werden; würde man C_{Pbfl} ebenso steigen lassen, wie das einzig bekannte Beispiel für ein flüssiges Metall, nämlich Sn, dessen Atomwärme nach Pionchon (siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 1248) von 250° C bis 1100° C von 6,90 auf 9,02 steigt, so würde $C_{Pbfl} = 7{,}04 + 0{,}0025\,(T - 600)$, und Q_0 würde um 450 cal kleiner werden.

[2]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 1539; ferner Günther, Ztschr. Elektrochem. **23**, 197 (1917).

[3]) F. Pollitzer, Ztschr. f. anorgan. Chem. **64**, 141 (1909).

[4]) Siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1486.

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek und R. Uloth, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 195 (1926) Gl. 6.

[2]) Die römischen Zahlen bezeichnen die Glieder auf der rechten Seite von Gl. 4.

Digitized by Google

wegen Ansteigens der Molekularwärme von Pb und wegen Löslichkeit von PbS in Pb ist, wie eine Rechnung lehrt, auch nicht größer als $\pm$ 0,1, und dasselbe gilt für Glied VIII. Da sich die vier Fehler von je 0,1 nicht addieren werden, wird man den Fehler von C_{S_2} auf höchstens $\pm$ 0,3 schätzen.

Ebenso wie in der Halogenreihe die chemische Konstante ansteigt[1]) ($F = 0{,}7$; $Cl = 1{,}73$; $Br_2 = 2{,}54$; $J_2 = 3{,}44$), steigt auch in der Sauerstoffreihe die chemische Konstante ($O_2 = 0{,}54$; $S_2 = 2{,}43$). Ein Vergleich mit der Integrationskonstante der Dampfspannungsgleichung für festen kristallisierten Schwefel zu S_2 ist nicht möglich. Das Trägheitsmoment J des S_2-Moleküls ergibt sich nach der Formel der statistischen Mechanik[2]):

$$C = -1{,}59 + 38{,}40 + 1{,}5 \log M + \log J$$

zu $\log J_{S_2} = -37{,}09$ g cm^2, während $\log J_{O_2} = -39{,}02$ ist.

4. Ermittelung der chemischen Konstanten von H_2S.

Für die Reaktion: $2\,H_2 + S_2 \rightleftarrows 2\,H_2S$ ist Q_p bei $T = 298$ gleich 39220 cal. Setzt man für die Molekularwärmen rationelle Formeln und zwar $C_{pS_2} = C_{pO_2}$, $C_{pH_2S} = C_{pH_2O}$ und nimmt man für C_{pH_2}, C_{pO_2}, C_{pH_2O} die von Eucken[3]) verwendeten Formeln:

$$C_{pH_2} = 6{,}96 + \varphi\left(\frac{5000}{T}\right);\quad C_{pS_2} = 6{,}96 + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right);$$

$$C_{pH_2S} = 7{,}95 + \varphi\left(\frac{2260}{T}\right) + 2\,\varphi\left(\frac{5000}{T}\right),$$

so wird $\underline{Q_{p_0}} = 39220 - \frac{5}{2}\cdot RT = \underline{37740 \text{ cal.}}$

Die Reaktionsisochore wird dann:

$$\log K_p = \log \frac{p^2_{H_2S}}{p^2_{H_2}\cdot p_{S_2}} = +\frac{37740}{4{,}571\,T} - 2{,}5 \log T$$

$$- \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \left[2\,\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) + \varphi\left(\frac{3600}{T}\right)\right.$$

$$\left. - 2\,\varphi\left(\frac{2260}{T}\right) - 4\,\varphi\left(\frac{5000}{T}\right)\right] dT + \text{Const.} \quad \ldots (5)$$

Tabelle 8.

$2\,H_2 + S_2 \rightleftarrows 2\,H_2S$.

T	$\log K_p$	$+\frac{37740}{4{,}571\,T}$	$-2{,}5 \log T$	$-\frac{1}{4{,}571}\cdot\Psi$	Const
1023	4,050	8,072	−7,525	+0,09	+3,42
1103	3,420	7,487	−7,607	+0,11	+3,43
1218	2,610	6,779	−7,716	+0,14	+3,41
1338	1,928	6,170	−7,811	+0,17	+3,40
					Mittel +3,42

Die Übereinstimmung dieser rationellen[4]) Gleichung mit der Erfahrung zeigt Tab. 8. Nach dem Nernst-Theorem folgt nun:

$$\text{Const} = -\sum \nu C = -2\,C_{H_2} - C_{S_2} + 2\,C_{H_2S} = 3{,}42.$$

Tabelle 7.

$2\,Pb + S_2 \rightleftarrows 2\,PbS$.

T	$\log p_{S_2}$ Atm	Glied I $-\frac{Q_0}{4{,}571}$	Glied II $3{,}5 \log T$	Glied III $\frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{Es_2}{T^2}\cdot dT$	Glied IV $\frac{2}{4{,}571}\int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{Pbf}\cdot dT$	Glied V $\frac{2}{4{,}571}\int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\int_0^{600} C_{Pbf}\cdot dT$	Glied VI $\frac{2}{4{,}571}\int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\,e_{Pb}$	Glied VII $\frac{2}{4{,}571}\int_{600}^T \frac{dT}{T^2}\int_{600}^T C_{Pbfl}\cdot dT$	Glied VIII $-\frac{2}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{PbS}\cdot dT$	Glied IX C_{S_2}
903	−9,24	−19,77	+10,35	+0,007	+6,17	+0,90	+0,29	+0,23	−9,91	+2,49
928	−8,60	−19,24	+10,39	+0,01	+6,17	+0,95	+0,31	+0,26	−10,04	+2,59
973	−7,92	−18,35	+10,46	+0,01	+6,17	+1,03	+0,34	+0,31	−10,29	+2,40
1073	−6,34	−16,63	+10,60	+0,015	+6,17	+1,19	+0,39	+0,43	−10,81	+2,30
1173	−4,86	−15,22	+10,74	+0,02	+6,17	+1,32	+0,43	+0,56	−11,29	+2,41
1273	−3,78	−14,03	+10,86	+0,03	+6,17	+1,41	+0,46	+0,69	−11,73	+2,36
										Mittel +2,43

[1]) K. Jellinek und A. Rudat, Ztschr. anorgan. Chem. **175**, 318 (1928).
[2]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikal. Chemie, 2. Aufl. Bd. II, S. 509, Gl. 375.
[3]) A. Eucken in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Bd. III, 1 S. 647.
[4]) Es sind in Gl. 5 für $T = 0$ die C_p-Werte für 3 Freiheitsgrade der

Digitized by Google

Wegen $C_{H_2} = -3{,}71$ (Translation und Rotation[1]) und $C_{S_2} = 2{,}43$ wird endlich $C_{H_2S} = -0{,}79$. Dieser Wert dürfte auf $\pm 0{,}2$ genau sein.

Ebenso wie bei den Halogenwasserstoffen die chemische Konstante ansteigt[2]) (HF $= -1{,}0$; HCl $= -0{,}26$, HBr $= +0{,}53$, HJ $= +0{,}9$), steigt auch die chemische Konstante von H_2O gleich $-1{,}94$ zu $C_{H_2S} = -0{,}79$ an. Die Konstante C_{H_2S} ließe sich durch die Integrationskonstante der Sublimationsgleichung von kristallisiertem H_2S prüfen, doch sind die Daten zur Zeit leider nicht bekannt.

Das durchschnittliche Trägheitsmoment des H_2S-Moleküls ergibt sich nach der Formel der statistischen Mechanik[2])

$$C_{H_2S} = -1{,}587 + 57{,}85 + 1{,}5 \log M + \frac{3}{2} \cdot \log \bar{J}$$

Translation und 2 bzw. 3 Freiheitsgrade der Rotation genommen, während die C_p-Ausdrücke in Gl. 1 rein empirische, nur für hohe T geltende sind.

[1]) Siehe z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikal. Chemie, Bd. III.

[2]) Siehe K. Jellinek, Lehrbuch der physikal. Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 510, Gl. 377.

zu $\log \bar{J} = -39{,}56$ g/cm², während für H_2O-Dampf $\bar{J} = -39{,}7$ g cm² ist.

5. Zusammenfassung.

1. Das Reduktionsgleichgewicht $PbS + H_2 \rightleftarrows Pb + H_2S$ wurde zwischen T = 900 und T = 1300 gemessen.

2. Die Schwefeltensionen über Pbs, Pb wurden berechnet.

3. Die Bildungswärme für kristallisiertes PbS aus Pb und S_2 wurde zu $Q_0 = 40800$ cal ermittelt, ebenso die Umwandlungswärme von gefälltem PbS in kristallisiertes zu 5500 cal.

4. Die chemische Konstante von S_2 wurde zu $2{,}43 \pm 0{,}3$, die von H_2S zu $= -0{,}79 \pm 0{,}2$ gefunden.

Bei der Ausführung der Untersuchung standen uns, wie dankend erwähnt sei, Mittel der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung.

Danzig, Analytische Abteilung des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Danzig, 1. März 1929.

(Eingegangen 6. Mai 1929.)

ÜBER DEN RAUM DER MOLEKELN.

Von *W. Herz.*

Vor einiger Zeit habe ich das b der van der Waalsschen Gleichung, das man beim kritischen Punkt aus den kritischen Daten nach

$$b_k = \frac{R T_k}{8 p_k}$$

ermitteln kann, mit dem kritischen Molvolum verglichen[1]), und es erschien nicht ohne Interesse, auch das Verhältnis zu bestimmen, in dem b_k zu dem nach Clausius-Mosotti definierten wahren Molvolum steht, das durch die Molrefraktion gegeben wird. Da b_k und die Molrefraktion zu dem Eigenvolum der Molekeln in direkter Beziehung stehen, liegt die Vermutung nahe, daß für alle Stoffe zwischen beiden Größen ein konstantes Verhältnis existiert. Im Nachfolgenden habe ich diese Annahme geprüft, und zwar an dem ganzen mir zur Verfügung stehenden Tatsachenmateriale. Die Werte für b_k konnte ich ohne weiteres den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnehmen, ebenso den größten Teil der Molrefraktionen (MR), wobei ich die auf die D-Linie bezogenen Werte benutzte, während ich einen kleineren Teil der Molrefraktionen aus den in den Tabellen angeführten Berechnungsquotienten und Dichten berechnet habe.

	MR	b_k	MR : b_k
Wasserstoff	2,08	$1{,}188 \cdot 10^{-3}$	$1{,}75 \cdot 10^{3}$
Stickstoff	4,37	1,719	2,54
Wasser	3,71	1,362	2,72
Essigsäure	13,05	$4{,}767 \cdot 10^{-3}$	2,74
Methylalkohol	8,23	2,992	2,75
Sauerstoff	4,00	1,421	2,81
Stickoxydul	6,25	1,971	3,17
Propionsäure	17,51	5,297	3,31
Propionitril	15,78	4,750	3,32
Capronitril	29,72	8,858	3,35
Ammoniak	5,56	1,638	3,39
Äthylalkohol	12,78	3,753	3,41
Kohlendioxyd	6,69	1,905	3,51
Methylacetat	17,65	5,008	3,52
Äthylacetat	22,25	6,303	3,53
Propylacetat	26,98	7,577	3,56
Äthylpropionat	26,90	7,533	3,57
Äthylformiat	17,82	4,977	3,58
Methylpropionat	22,41	6,145	3,65
Äthylbutyrat	31,50	8,567	3,68
Oktan	39,16	10,57	3,70
Dekan	48,49	12,97	3,74
Diäthyläther	22,50	6,002	3,75
Chlorwasserstoff	6,88	1,822	3,77
Hexan	29,88	7,850	3,81
Diisobutyl	39,11	10,25	3,82
i-Butylacetat	31,59	8,185	3,86
n-Pentan	25,23	6,516	3,87
Diäthylamin	24,23	6,216	$3{,}90 \cdot 10^{3}$
Essigsäureanhydrid	22,38	5,639	3,97
Propylamin	19,43	4,865	3,99
i-Propylalkohol	17,54	4,377	4,01
Schwefeldioxyd	10,17	2,516	4,04
Propylchlorid	20,84	5,098	4,09
Benzonitril	31,56	7,697	4,10
Triäthylamin	33,70	8,176	4,12
i-Butylformiat	27,18	6,591	4,12
Dipropylamin	33,53	8,124	4,13
Aceton	16,15	3,896	4,15
Thiophen	24,30	5,670	4,29

[1]) Ztschr. Elektrochem. 29, 527 (1923).

Digitized by Google

	MR	b_k	MR : b_k
Äthylenchlorid	21,01	$4{,}850 \cdot 10^{-3}$	4,33
Cymol	45,18	10,43	4,33
i-Butylalkohol	22,16	5,103	4,34
Methylsulfid	17,99	4,113	4,37
Äthylidenchlorid	21,17	4,790	4,42
n-Propylbenzol	40,38	9,054	4,46
Pseudocumol	40,62	9,023	4,50
m-Xylol	35,90	7,912	4,54
Schwefelwasserstoff	8,76	1,914	4,58
Amylen	24,83	5,390	4,61
Mesitylen	40,72	8,835	4,61
Anisol	33,00	7,121	4,63
Dimethylanilin	40,79	8,793	4,64
Phosphorwasserstoff	10,78	2,302	4,68
Kohlenstofftetrachlorid	26,51	5,661	4,68
Chloroform	21,40	4,562	4,69
i-Butylbenzol	44,92	9,572	4,69
Toluol	31,06	6,533	4,75
Chlor	11,98	2,510	4,77
Zinntetrachlorid	35,08	7,332	4,78
Chlorbenzol	31,09	6,485	4,79
Äthylbenzol	35,73	7,443	4,80
Benzol	26,18	5,369	4,88
Brombenzol	34,02	6,872	4,95
Äthylsulfhydrat (?)	17,99	3,615	4,98
Anilin	30,58	6,113	5,00
Bromwasserstoff	9,99	1,978	5,05
Naphtalin	44,37	8,648	5,13
Diäthylsulfid	28,52	5,421	5,26
Jodbenzol	39,17	7,395	5,30
Schwefelkohlenstoff	21,36	3,431	6,23
Äthylenbromid	26,99	3,868	6,98

Hinsichtlich der b-Werte ist zu sagen, daß diese aus den kritischen Daten berechneten Zahlen nach den verschiedenen Autoren manchmal nicht unbeträchtlich schwanken, so daß manche von den hier angeführten Quotienten auch etwas anders ausfallen könnten. Das ändert aber nichts an den allgemeinen Ergebnissen.

Wie die Reihe MR : b_k zeigt, ist das im Anfang als konstant vermutete Verhältnis beider Größen nicht konstant sondern variiert zwischen $1{,}75 \cdot 10^3$ und $6{,}98 \cdot 10^3$. Trotzdem läßt sich nicht verkennen, daß in der überwiegenden Mehrzahl die Quotienten nicht all zu verschieden sind. Zählen wir die Fälle, wo der Quotient zwischen 3 und 5 liegt, so gehören dahin 60 von den behandelten 72 Stoffen d. h. reichlich 83%. Unter 3 und über 5 fallen je 6 Stoffe. Die niedrigen Werte gehören einigen tiefsiedenden Elementen und einigen stark assoziierten Flüssigkeiten an; die höheren zeigen sich bei Verbindungen mit hohem Siedepunkte (Naphtalin) oder Schwefel- oder Brom- oder Jodhaltigen Körpern.

Zusammenfassung.

Die beiden vom wahren Raum der Molekeln abhängigen Größen b_k und MR (Molrefraktion) stehen zueinander bei allen Stoffen in keinem konstanten Verhältnis; doch zeigt sich bei über vier Fünftel der bekannten Fälle, daß die Quotienten zwischen 3 und 5 liegen, also nicht sehr differieren. Niedrige Werte kommen bei tiefsiedenden oder assoziierten Stoffen vor.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 7. Mai 1929.

(Eingegangen 13. Mai 1929.)

EINE VERBESSERUNG AN THERMOSTATEN MIT ELEKTRISCHER HEIZUNG.

(BEMERKUNG ZUR GLEICHNAMIGEN NOTIZ VON P. VAN CAMPEN[1]).

Von *L. Hock* und *C. L. Nottebohm*.

Nach dem Vorbilde des von Duane und Lory[2]) angegebenen, mit Wechselstrom geheizten und elektrisch regulierten Thermostaten haben wir unter weitgehender Änderung der einzelnen Konstruktionsteile die Idee in der Weise fortentwickelt, daß ein 50 l Wasser fassender Thermostat (Akkumulatorenglas) im Dauerbetriebe und stundenlang bei einer Temperaturkonstanz von $1 \cdot 10^{-3}$° erhalten werden kann. Dabei wurde z. B. in einem als Calorimeter eingesenkten Weinhold-Becher mit Leichtigkeit eine stundenlange Temperaturkonstanz bis auf $1 \cdot 10^{-4}$° erzielt. Verdankt wird die große Betriebssicherheit der Vorrichtung und die in kurzer Zeit zu erlangende Präzisionseinstellung unter anderem dem Umstande, daß an dem Quecksilberkontakte des Regulators (Akkumulatorenstrom, 2 V) jegliche Funkenbildung durch Parallelschaltung einer Kapazität von 4 μF ausgeschlossen wurde, eine Maßnahme, die offenbar mit einfacheren Hilfsmitteln (als in der oben genannten Arbeit[1]) zum Ziele führt. Der Thermostat arbeitet mit der beschriebenen Zuverlässigkeit ohne sonderliche Rücksicht auf offenstehende Türen und Fenster; er wird ausführlicher demnächst von dem einen von uns (N)[2]) beschrieben werden[3]).

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität; Mai 1929.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 265 (1925).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **36**, 613 (1901) sowie Am. Journ. of Science (4) **9**, 179—182 (1900).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 265 (1925).
[2]) Dissertation C. L. Nottebohm, Gießen (1929).
[3]) Anmerkung bei der Korrektur. Die Parallelschaltung einer Kapazität finden wir soeben auch in dem neu erschienenen „Physikalisch-chemischen Praktikum" von Fajans und Wüst (Leipzig 1929, Akad. Verlags-Ges.) auf S. 110 beschrieben.

(Eingegangen 13. Mai 1929.)

Digitized by Google

NACHTRAG ZU DER ABHANDLUNG ZUR KENNTNIS DES ELEKTRISCHEN LEITVERMÖGENS VON SALZDÄMPFEN[1]).

Von *Hugo Querengässer.*

Der in dieser Abhandlung enthaltene Satz: „Diese Tatsache läßt wohl vermuten, daß die von G. C. Schmidt und Ch. Sheard gemessenen Leitfähigkeiten ausschließlich dem Glase und nicht den Salzdämpfen zuzuschreiben sind", und der dem Sinne nach von Hüttig in einer Fußnote übernommen wurde, bedarf einer Richtigstellung. Aus den neuesten Arbeiten geht hervor, daß die Ergebnisse von G. C. Schmidt und seiner Mitarbeiter zu dem Resultat führen[2]), daß bei den hier zur Diskussion stehenden tiefen Temperaturen der Dampf nicht dissoziiert ist und die Leitfähigkeit unmeßbar klein ist. Für die oben zitierte irrtümliche Unterstellung eines gegenteiligen Standpunktes möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. G. C. Schmidt um Entschuldigung bitten. Dieses Versehen erklärt sich zum größeren Teile durch den auch in meiner Abhandlung angegebenen Umstand, daß meine Arbeit bereits im Jahre 1926 zum Abschluß kam und infolgedessen die neuesten Arbeiten von G. C. Schmidt und seiner Schüler nicht berücksichtigt wurden.

(Eingegangen 6. Mai 1929).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 199 (1929).
[2]) Ann. d. Physik **82**, 664 (1927); **1**, 135, 157 (1929).

BEMERKUNGEN ZUR DISKUSSION ÜBER DIE PASSIVITÄTSTHEORIE.

Von *Robert Müller.*

In letzter Zeit wurde das alte Thema über die Ursachen der chemischen Passivität in dieser Zeitschrift wieder lebhaft erörtert[1]). Nach wie vor stehen sich die „Metallumwandlungstheorie" und die „Sauerstofftheorie" ziemlich schroff gegenüber.

Aus der gegenwärtig, besonders von W. J. Müller vertretenen Umwandlungstheorie der Passivität folgt, daß die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbeladung des Eisens und verwandter Metalle nichts mit dem aktiven bzw. passiven Zustand dieser Metalle zu tun haben[2]).

Wenn auch die sehr überzeugenden Versuche W. J. Müllers und besonders seine quantitativen Betrachtungen der dem Passivierungsphänomen vorausgehenden Zustände, die Ansicht der Bildung einer edleren Metallmodifikation wahrscheinlich machen, so kann man doch nicht leugnen, daß die erwähnte Folgerung, wie zuletzt wieder Hinnüber[3]) betont hat, doch im Hinblick auf ältere Betrachtungen über die Wirkung des Sauerstoffs und Wasserstoffs den Tatsachen nicht ganz zu entsprechen scheint.

So sprechen die Versuche von G. Tammann[4]), B. Strauß[5]) sowie C. Benediks und R. Sundbergs u. a. offenbar dafür, daß der Sauerstoffgehalt der Lösung einen direkten Einfluß auf die Passivierung ausübt.

Auch die Beobachtung F. Foersters[6]), daß andererseits wasserstoffhaltiges Eisen chemisch ganz besonders aktiv ist, indem etwa elektrolytisch abgeschiedenes wasserstoffhaltiges Eisen sich an der Luft fast augenblicklich oxydiert, kann nicht gut übergangen werden.

Kaum zweifelhaft ist es ferner, daß Passivierung auch dann eintreten kann, wenn von einer sperrenden Haut, die nach Wolf. J. Müller die zur Passivierung nötige Stromdichte, sei es bei anodischer Polarisation, sei es durch kurzgeschlossene Lokalelemente in der Metalloberfläche, bedingen soll, absolut nichts zu bemerken ist und nur die Einwirkung von Sauerstoff als Passivierungsursache in Betracht kommt.

Eine Vereinigung der beiden Ansichten erscheint mir aber auf folgender Basis möglich.

Wenn wir einerseits an dem Zusammenhang mit der Wasserstoff- und Sauerstoffbeladung festhalten, andererseits aber als unmittelbare Ursache der Passivität eine Metallumwandlung annehmen, so ist der Zusammenhang nur so zu verstehen, daß die Metallumwandlung außer durch hohe Stromdichte auch durch Beladung mit den genannten Gasen bewirkt werden kann.

Eine solche umwandelnde Wirkung des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs ist auch auf Grund unserer heutigen Ansichten über den Aufbau der Materie durchaus plausibel.

Wenn wir voraussetzen, daß das aktive Eisen dadurch gekennzeichnet ist, daß innerhalb des Metalles das Gleichgewicht

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

vorherrscht, das passive Eisen dagegen durch Vorwiegen des Gleichgewichts

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ominus$$

gekennzeichnet ist, so ist es einleuchtend, daß der im Eisen gelöste atomare Wasserstoff gemäß seiner, diesem Zustande entsprechenden Metallnatur, sein Valenzelektron wie jedes Metall leicht abzugeben in der Lage ist, die Elektronenkonzentra-

[1]) Wolfg. J. Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 850 (1928); **35**, 93 (1929); J. Hinnüber, Ztschr. Elektrochem. **35**, 95 (1929).
[2]) W. J. Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 487 (1928).
[3]) Hinnüber, Ztschr. Elektrochem. **35**, 96 (1929).
[4]) Tammann, Ztschr. anorgan. Chem. **127**, 257 (1923).
[5]) B. Strauß, Ztschr. Elektrochem. **33**, 317 (1927).
[6]) Abhandl. d. deutsch. Bunsen-Ges. Nr. 2, S. 24.

Digitized by Google

tion im Eisen demnach erhöhen und so das Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$

zu Gunsten des „Ferroeisens", das die aktive Form darstellt, verschieben wird.

Ist in der Metalloberfläche dagegen Sauerstoff gelöst (oder an dieser absorbiert), so wird der Sauerstoff gemäß seiner metalloiden Natur bzw. dem Bestreben, seine Sechserschale auf acht Elektronen aufzufüllen, bestrebt sein, Elektronen des Eisens an sich zu ziehen, wird also die Elektronenkonzentration im Eisen erniedrigen und somit das Gleichgewicht zwischen der zweiwertigen und dreiwertigen Stufe auf die Seite des edleren „Ferrieisens" verschieben.

Ob dabei der Sauerstoff in der Eisenoberfläche gelöst ist oder als atomare Adsorptionsschicht die Oberfläche bedeckt, ist von untergeordneter Bedeutung.

Eine solche Wirkung des Sauerstoffs auf die Elektronenfiguration des passivierten Metalls scheint übrigens auch Hinnüber[1]) für möglich zu halten, wie aus einer kurzen Andeutung hervorgeht.

Bezüglich der Wirkung des gelösten Wasserstoffs könnte der Einwand erhoben werden, daß ja dieser im gelösten Zustande unter Hydridbildung eher bestrebt sein wird, noch ein Elektron aufzunehmen, um so ein heliumähnliches negatives Ion zu bilden. Dagegen ist zu sagen, daß dies gewiß bei der Verbindung mit allen Elementen, die zur Hydridbildung neigen, der Fall sein wird (z. B. LiH). Aber gerade die Metalle der großen Perioden mit sogenannten „Übergangsschalen" neigen bekanntlich nicht zur Hydridbildung, vielmehr liefert der Wasserstoff mit diesen Metallen, vor allem mit jenen der Eisen- und Platingruppe, metallische Legierungen.

Diese Auffassung wird durch die kürzlich veröffentlichten Versuche A. Coehns[1]) gestützt, nach denen der in Paladium, Eisen usw. gelöste Wasserstoff im Potentialgefälle mit dem positiven Strom wandert, welche Tatsache die Annahme sehr wahrscheinlich macht, daß der in diesen Metallen gelöste Wasserstoff teilweise in Elektronen und Protonen dissoziiert.

Graz, Phys. chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 12. April 1929.)

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 95 (1929).

[1]) Naturwissensch. **16**, 183 (1928).

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. physikal. Chem. A 141 (1929), Nr. 4, S. 297. Centnerszwer: Zur Theorie der Auflösung der Metalle und metallischer Legierungen. [Zusammenhang zwischen Passivität und Überspannung.]

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 19, S. 462. Jander: Neuere Forschungen über Diffusion und elektrische Leitfähigkeit fester Salze.

Naturwiss. 17 (1929), Nr. 17, S. 273. Lange und Meixner: Zur Individualität der Verdünnungswärmen starker Elektrolyte.

Nr. 21, S. 390. Meissner: Supraleitfähigkeit von Thorium.

Helv. chim. acta 12 (1929), Nr. 3, S. 512. Kohlschütter: Topochemische Reaktionen. [Erscheinungen bei der elektrolytischen Metallabscheidung.]

S. 559. Fichter und Lindenmaier: Elektrolyse von Ammoniumacetat und Ammoniumcapronat.

Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 5, S. 1315. Newbery: Das Einzelpotential der Kupferelektrode.

S. 1429. Newbery: Das Einzelpotential der Nickelelektrode.

S. 1331. Phipps und Partridge: Temperatur-Leitfähigkeitskurven von festen Salzen. II. Halogenide von Kalium und Thallium.

S. 1345. Fosbinder: Untersuchung der Calcium-Amalgam-Elektrode in verdünnten wäßrigen Lösungen.

S. 1409. Noyes und Steinour: Das Potential von inerten Elektroden in Lösungen von schwefliger Säure und das Verhalten der SO_2 als Oxydations- und Reduktionsmittel.

Proc. Roy. Soc. A 123 (1929), Nr. 792, S. 664. Hartshorn und Oliver: Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten; mit einer Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Benzol.

Physical Rev. 33 (1929), Nr. 5, S. 819. Dunham: Kapazität in der Aluminiumzelle.

S. 860. Evjen und Zwicky: Über den Binnendruck starker Elektrolyte.

Philos. Magazine 7 [VII] (1929), Nr. 43, S. 567. Gehman und Weatherby: Die Messung der Leitfähigkeit mittels eines Schwingungskreises. [Vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 7 von 1928, Burton und Pitt: Philos. Magazine **5** (1928), Nr. 31, S. 939.]

Proceed. National Acad. of Sciences 15 (1929), Nr. 1, S. 18. McInnes und Cowperthwaite: Die Diffusionswirkung an einer wandernden Grenzfläche zwischen zwei Elektrolytlösungen.

Physica 9 (1929), Nr. 4, S. 128. Bos: Die Leitfähigkeit isolierender Flüssigkeiten und die EMK galvanischer Ketten mit diesen Flüssigkeiten, bestimmt nach einer elektrostatischen Methode.

Compt. rend. 188 (1929), Nr. 17, S. 1106. Joliot: Über eine neue Methode zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Körpern in sehr verdünnter Lösung.

Digitized by Google

Nr. 19, S. 1237. Bouchet: Elektrolytische Potentiale einiger Metalle.

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 20. S. 518. Eger: Elektrolytische Metallgewinnung. Allgemeine Grundlagen und Gesichtspunkte für die praktische Durchführung der Verfahren.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 39, S. 378. Chemnitius: Elektroosmose und Elektrophorese in ihren technischen Anwendungsmöglichkeiten. II. [Verwendung bei elektrochemischen Oxydationsprozessen.]

Nr. 41, S. 397. Schuch: Die galvanische Drahtverzinkung.

Chem. Industrie 52 (1929), Nr. 22, S. 639. Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Norwegens.

Metallbörse 19 (1929), Nr. 34, S. 932. (Ohne Verfasser.) Verminderung der Bildung von Zinkasche. [Bei Verzinkungen.]

Nr. 35, S. 961. Friend: Über die Lösung von reinem und amalgamiertem Zink in elektrischen Batterien (nach The Electrician vom 22. März 1929, vgl. auch: Bull. Am. Elechtrochem. Soc., Mainummer 1929).

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 10, S. 246. Droßbach: Zur Konstruktion technischer Apparate für die Schmelzflußelektrolyse.

Gas- u. Wasserfach 72 (1929), Nr. 18, S. 429. v. Gronow: Korrosionsschutz von Aluminium-Armaturen durch anodische Oxydation.

Metal Industry 34 (1929), Nr. 18, S. 435 und Nr. 21, S. 509. Field: Die Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren II und III. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 6 von 1929.)

Nr. 18, S. 438. (Ohne Verfasser.) Harte Chromüberzüge.

S. 439. Brook und Stott: Prüfung von galvanischen Niederschlägen auf Aluminium. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 6 von 1929.)

Revue de Métallurgie 26 (1929), Nr. 4, S. 221. Ballay: Die elektrolytische Schnellverkupferung von Stahl auf einen dünnen Nickelüberzug.

Industr. Engin. Chemistry 21 (1929), Nr. 5, S. 400. Baker: Automatische Plattieranlage.

B. Analytische Elektrochemie.

Chem. News 138 (1929), Nr. 3603, S. 276. Shikata und Tachi: Der Einfluß des Ammoniumions auf das Potential der Chinhydron-Elektrode.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 5, S. 1356. Niederl und Müller: Mikro-potentiometrische Bestimmung von reduzierenden Kohlehydraten.

Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 459. G. Kornfeld: Neuere Fragen der chemischen Kinetik.

S. 489. A. Smekal: Kristallbaufehler und physikalisch-chemische Eigenschaften. [U. a. aktive Zentren katalytisch wirkender Oberflächen und Kristallbaufehler.]

S. 503. A. Hagemann: Das thermische Verhalten der Phenole. II. Thermodynamik und Mechanismus des thermischen Zerfalls des Phenols und seiner Homologen.

S. 570. F. Haber: Über Verbrennungs- und Explosionsvorgänge. (Vortrag auf Hauptversammlung deutscher Chemiker in Breslau.) [Vgl. Chemikerzeitung **53** (1929), S. 418.]

Ztschr. physikal. Chem. A 141 (1929), S. 270. W. Kälberer und C. Schuster: Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges. II.

S. 297. M. Centnerszwer: Zur Theorie der Auflösung der Metalle und metallischer Legierungen.

Ztschr. f. physik. Chemie B 3 (1929), S. 247. A. Skrabal: Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration und Aktivität.

S. 271. G. v. Hevesy und M. Biltz: Kinetische Vorgänge an metallischen Oberflächen.

S. 289. A. Klemenc und F. Patat: Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff. I. Das Verhalten gegen Äthylen.

Leipziger Vorträge, Quantentheorie und Chemie 1928, S. 1. W. Kossel: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2726.)

Helvet. Chim. Acta 12 (1929), S. 443. Fr. Ebel und E. Bretscher: Die wirksamen Bindungsfestigkeiten in mehratomigen Molekeln. (Wärmetönung der Reaktion: $2\,PF_3 + O_2 \rightarrow 2\,POF_3$).

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), S. 654 und S. 665. Bernard Lewis: Aktiver Stickstoff. II. Einfluß der Oberfläche auf das Nachleuchten in Stickstoff und Sauerstoff. III. Die wechselseitige Wirkung von Stickstoff und Sauerstoff auf ihr Nachleuchten. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2270.)

S. 965. Kassel und Schaffer: Die Oxydation von Benzol-o-Toluidin an einer Benzol-Wasser-Grenzfläche mit besonderer Berücksichtigung des Temperatur-Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Proc. Roy. Soc. A 123 (1929), S. 252. James Taylor: Über die chemische Reaktion zwischen Ionen und der "clean up"-Effekt von Gasen an Glasoberflächen unter dem Einfluß elektrischer Entladung. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2274.)

S. 603. M. C. Jonson: Die Adsorption von

Digitized by Google

Wasserstoff an der Oberfläche einer elektrodenlosen Entladungsröhre.

S. 228. M. L. Oliphant: Metastabile Helium-Atome auf einer Metalloberfläche.

Nature 127 (1929), S. 682. J. Wulff: Zersetzung und Oberflächenspannung. [Vgl. Naturwiss. **17** (1929), S. 389.]

S. 682, H. C. H. Carpenter: Unsichtbare Oxydschicht auf Metallen.

S. 715. Kichlu und Basu: Aktiver Stickstoff.

Proc. Nat. Acad. of Sciences 15 (1929), S. 194. G. B. Kistiakowsky: Temperatur-Koeffizienten einiger photochemischer Reaktionen.

S. 226. Kaplan: Dissoziationswärme von Stickstoff.

S. 357. D. G. Bourgin: Monomolekulare Reaktionen.

Amer. Elektrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 19. Loeb: Rekombination von Gasionen.

Journ. Chim. phys. 26 (1929), S. 152. Valensi: Beitrag zum Studium der Wirkung von Gasen auf Metalle. I.

Compt. rend. 188 (1929), S. 1284. Fahir Emir: Neue Bestimmung der Schichtdicke eines Ölsäurefilmes im Zustande der Sättigung auf Wasser und des Sättigungsdruckes dieses Films.

Ind. Engin. Chem. 21 (1929), S. 353. K. Kelley: Eine thermodynamische Betrachtung des Methanolprozesses.

Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 27 (1929), S. 108. M. Crespi: Die Adsorption von Gasen an Glaswänden. V. Kohlensäureanhydrid. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2516.)

Jernkontorets Annaler 1929, S. 95. B. Stålhane: Untersuchung des Verlaufes der Reduktion von Eisenerzen. Theorie des kinetischen Verlaufs der Gasreduktion eines Erzes.

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. B 3 (1929), S. 167. A. Balandin: Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel. Über die Rolle der Katalysatoren in der heterogenen Katalyse.

S. 195. Trifonoff: Über die Rolle der Gefäßwände in der photochemischen Reaktion: $H_2 + Cl_2$.

S. 337. G. M. Schwab und H. Schmidt: Katalytischer Zerfall des Ammoniaks. II.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 142. W. Feitknecht: Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2519.)

Proceed. Roy. Soc. A 124 (1929), S. 219. C. N. Hinshelwood und Thompson: Einfluß von Stickstoffperoxyd auf Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Journ. Chem. Soc. London 1929, S. 1066. Holliday und Exell: Thermische Zersetzung von Methan. I. Zersetzung an Quarz.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 482. W. Langenbeck: Neue organische Katalysatoren.

Berichte 62 (1929), S. 999. H. Meerwein, Th. Bersin und W. Burneleit: Über Diazomethanmethylierungen in Gegenwart von Katalysatoren. II. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2401.)

Umschau 33 (1929), S. 383. C. Krauch: Die Katalyse als Hilfsmittel bei der Veredelung von Kohlenwasserstoffen.

Akademische Verlagsanstalt, Leipzig, 1929. (Herausgegeben von C. Freitag). W. N. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow: Aluminiumoxyd als Katalysator in der organischen Chemie.

Metallbörse 19 (1929), S. 960. (Ohne Verfasser.) Katalysatoren für synthetisches Methanol.

Ztschr. f. Brauwesen 52 (1929), S. 113. Kutter: Beeinflussung der Gärung durch Eisen.

Helv. Chimica Acta 12 (1929), Nr. 418. E. Waser, H. Sommer, C. Landweer und C. Gaza: Über die katalytische Hydrierung von Phenol- und Naphtoläthern mit Wasserstoff und Platin.

Chem. Reviews 6 (1929), S. 91. G. Egloff und R. E. Schaad: Oxydation gasförmiger Paraffinkohlenwasserstoffe.

Ind. Engin. Chem. 21 (1929), S. 310. R. L. Brown und A. E. Galloway: Methanol aus Wasserstoff und Kohlenoxyd. II. Dimethyläther.

S. 417. S. F. Spangler: Neue Fortschritte bei der Herstellung von Schwefelsäure [Monsanto-Kontakt].

Compt. rend. 188 (1929), S. 1073. M. J. B. Senderens: Darstellung von Äthern der aromatischen Alkohole mittels Alkalibisulfaten als Katalysatoren.

Chem. Trade Journ. 84 (1929), S. 229. (Ohne Verfasser.) Vanadiumkatalysatoren, ihr Wert bei Herstellung von Schwefelsäure. (Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2344.) Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Der Schwefelkohlenstoff. Von Dr. **Oscar Kausch.** 265 Seiten. Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. 32,— M.

Bei der großen Bedeutung, die Schwefelkohlenstoff in Technik und Wissenschaft besitzt, ist das Erscheinen eines Buches, das über seine Eigenschaften, Umsetzungen und Verwendungsmöglichkeiten in umfassender Weise berichtet, sehr zu begrüßen, zumal es oft schwer ist, in der umfangreichen und zerstreuten Literatur das Gesuchte zu finden. Der Verfasser hat sich der nicht geringen Mühe unterzogen, möglichst alles über den Schwefelkohlenstoff Bekannte zu sammeln und zu sichten und bietet es in seinem Buche in einer im allgemeinen anschaulichen und klaren Weise.

Nach Angabe der physikalischen Konstanten, der chemischen Reaktionen, deren Übersichtlichkeit vielleicht durch Fettdruck einzelner Stichworte gewinnen würde,

Digitized by Google

und des Nachweises und der Bestimmung wird in einem ausführlichen Kapitel die Darstellung, und zwar nicht nur die technische, sondern auch die nur wissenschaftlich interessierende besprochen, wobei der Verfasser bis zu den Versuchen des Lampadius im Jahre 1796 zurückgreift. Daran schließt sich die Reinigung und die Verwendung, wobei besonders auf diejenige als Extraktions- und Lösungsmittel, auf die Eignung des Schwefelkohlenstoffs zur Schädlingsbekämpfung und auf die heute so wichtige Viscosedarstellung Rücksicht genommen wird. Anschließend findet sich eine Zusammenstellung weniger wichtiger Verwendungsmöglichkeiten. Schließlich werden Angaben über die Entfernung aus Leuchtgas und anderen Gasen gemacht. Ein ausführliches Literaturverzeichnis sowie Patentlisten, geordnet nach der Einteilung des Buches, dienen zur leichten Orientierung.

Hervorgehoben sei die große Zahl sehr klarer Abbildungen technischer Apparaturen in den Kapiteln über Darstellung, Reinigung und Verwendung. Alles in allem ein Buch, das interessierenden Kreisen zu empfehlen ist.

W. Steinkopf.

Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauß und Christian Ludwig Gerling. Herausgegeben von **Clemens Schaefer.** XX und 820 S. Verlag O. Elsner, Berlin 1927. Geb. 40,— M.

Bei der ungeheuren Vielgestaltigkeit des Gaußschen Lebenswerkes kann man in einem Briefwechsel mit einem Manne, der begreiflicherweise an die säkulare Gestalt seines Korrespondenten nicht heranreicht, nur ein vollständiges Bild des Gerlingschen Lebens, aber nur einen verhältnismäßig kleinen Ausschnitt der Gaußschen Wirksamkeit erwarten. Wenn also Triangulation und magnetische Landesvermessung im Vordergrund dieses Briefwechsels stehen, so ist das in erster Linie von Bedeutung für die Wertung des Gerlingschen, nicht des Gaußschen Interessenkreises, obgleich natürlich auch in allen damit zusammenhängenden Fragen Gauß als der Anreger und Lehrer erscheint und Gerling vielfach für sich und seine Schüler mühsam um das Verständnis Gaußischer Belehrung ringt.

Das allgemeine Interesse des heutigen Lesers, wenn er nicht gerade Geodät von Fach ist, wird sich, mehr als an die Vermessung, an einzelne Schlaglichter auf wissenschaftliche Fragen von auch heute noch aktueller Bedeutung knüpfen. Der Herausgeber selbst hat dabei die gelegentlichen Äußerungen von Gauß über Nicht-Euklidische Geometrie hervorgehoben, indem er einen Brief Schweikarts zu dieser Frage, den Gerling an Gauß gesandt hat, dem Briefmechsel in Faksimile beigefügt hat. Wenn Gauß mehr auf die beiden Bolyai Bezug nimmt, da der Ältere bekanntlich sein Studienfreund war, so erfährt man doch, daß er auch den Arbeiten Lobatschefskijs große Aufmerksamkeit zugewandt hat. Überraschend ist dabei übrigens, daß Gauß imstande war, russische Originalarbeiten zu lesen. Der Briefwechsel bestätigt (S. 188) auch die berühmte Anekdote, wonach Gauß als Jüngling seinen Satz von der Konstruierbarkeit des regulären Siebzehnecks nach angestrengtem Nachdenken am vorangehenden Tage plötzlich am Morgen beim Aufstehen wie eine Offenbarung erkannte, ein Erlebnis, das wie die nicht bestätigten Erzählungen von Galileis Pendelbeobachtung im Dome von Pisa und Newtons Anregung durch den fallenden Apfel zu den großen konzentrierten Höhepunkten menschlichen Denkens gehört. Bemerkenswert ist ferner Gauß' Erwähnung seiner Konstruktion des elektromagnetischen Telegraphen (S. 448), sowie der Methode der kleinsten Quadrate (S. 588). Charakteristisch für die Zeit ist die Verwunderung darüber (S. 744), daß ein Chemiker genug Mathematik kann, um die Ausgleichsrechnung für genaue Atomgewichtsbestimmungen zu benutzen. Erwähnung verdienen auch Betrachtungen (S. 504) von Gauß zur Theorie der Knoten (Analysis situs).

Der kulturhistorische Teil des Briefwechsels enthält manches, was uns leider heute näher liegt als vor 1914, so wenn Gauß Inflationsnöte aus der Napoleonischen Zeit zur Sprache bringt und die Einlösung von ein paar französischen Franken ungefähr behandelt wie die Einlösung eines Dollars im Jahre 1923. Aber auch in normalen Zeiten, in den vierziger Jahren, spielt die Portofreiheit der Universitätsinstitute eine erhebliche Rolle für die Möglichkeit eines wissenschaftlichen Briefwechsels. Sehr menschlich wirkt auch die Ängstlichkeit, mit der Gerling auf jede Stimmung der kurhessischen Regierung oder gar des Landesfürsten (S. 636) achtet und Gauß für die Beeinflussung dieser Stimmungen durch öffentliche Kundgebungen zu interessieren sucht. Byk.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

American Electrochemical Society (A.E.S.).

Versammlung zu Toronto (Canada) vom 27.—30. Mai 1929.

Die Versammlung fand unter dem Vorsitz des Präsidenten der Gesellschaft, Herrn Paul J. Kruesi, statt. Das Programm umfaßte, wie wir bereits mitteilen konnten, etwa 50 Vorträge. Über einige derselben ist uns ein Vorbericht zugegangen.

Wilder D. Bancroff und Newton C. Jones (Cornell University): „Fluor, ein neues Gas".

Obgleich die laboratoriumsmäßige Fluordarstellung schon im Jahre 1886 Moissan gelungen ist und in den letzten Jahren weiterhin vervollkommnet wurde, wovon u. a. die Patentliteratur Zeugnis ablegt, so kann man doch das Fluor im technischen Sinne als ein neues Gas bezeichnen. Hier erscheint es zum ersten Male in größeren Mengen am Markt (1000 Kubikfuß = rund 28 Kubikmeter). Diese großtechnische Darstellung ist vor etwa 3 Jahren durch die Arbeiten von F. C. Mathers (University of Indiania) vorbereitet und inzwischen Tatsache geworden. Die ungewöhnlich hohe Reaktionsfähigkeit dieses Gases wird besprochen und u. a. berichtet, daß es mit Benzol unter starken Feuererscheinungen reagiert.

L. F. Yntema (University of Illinois): „Die seltenen Metalle Niob und Tantal".

Hier wird die analytische Trennung des Niobs (Columbium) von seinem Schwestermetall (Tantal) behandelt. Das Anwendungsgebiet für diese beiden säurefesten und hochschmelzenden Metalle dürfte noch ein recht großes werden. Die weiteren Ausführungen des Vortrages beziehen sich auf die Reindarstellung von Beryllium und

Digitized by Google

seine veredelnden Einflüsse auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.

The Grasselli Chemical Company: „Galvanische Schutzschichten von Cadmium auf Stahl".

Schilderung des Verfahrens und der zu erreichenden Korrosionsbeständigkeit.

Sonderabzüge der Vorträge für die Toronto-Tagung.

Sonderabzüge von allen Vorträgen, die auf der Toronto-Tagung gehalten wurden, können von der Geschäftsstelle der A.E.S., Columbia University, New York City, bezogen werden. Der Preis beträgt fünfzehn bis sechzig cents, je nach Umfang.

Zukünftige Versammlungen der A.E.S.

18.—20. September 1929 Pittsburgh. Frühling 1930 St. Louis. Herbst 1930 Detroit. Frühling 1931 Birmingham. Herbst 1931 Chicago.

The Faraday Society.

Ankündigung:

Molecular Spectra and molecular Structure.

A General Discussion will be held on Tuesday and Wednesday, 24th and 25th September 1929, in the University of Bristol.

Provisional Programme:

General Introduction by Prof. W. E. Garner (Bristol), and Prof. J. E. Lennard-Jones (Bristol).

1. Band Spectra in Visible and Ultra-Violet.
   Special Indroduction by Prof. O. W. Richardson (London).
2. Raman Effect.
   Special Indroduction by Prof. C. V. Raman (Calcutta).
3. Infra-Red Spectra.
   1. Solids. Special Introduction by Prof. C. Schaefer (Breslau).
   2. Liquids. Special Introduction by Dr. J. Lecomte (Paris).
   3. Gases. Special Introduction by Sir Robert Robertson (London).

The following workers on the subject under discussion have already promised to contribute:

Prof. E. F. Barker (Michigan)
Mr. S. Barratt (London)
Prof. R. T. Birge (California)
Prof. B. G. Bonino (Bologna)
Prof. J. Cabannes (Montpellier)
Prof. W. E. Curtis (Durham)
Prof. P. Daure (Montpellier)
Prof. H. A. Deslandres (Paris)
Prof. I. W. Ellis (California)
Prof. V. Henri (Zürich)
Prof. E. Hulthen (Stockholm)
Prof. F. Hund (Rostock)
Dr. R. C. Johnson (London)
Prof. V. Kondratjew (Leningrad)
Prof. C. F. Meyer (Michigan)
Prof. R. S. Mulliken (Chicago)
Mr. F. I. G. Rawlins (Cambridge)
Prof. E. O. Salant (Baltimore)
Prof. A. W. Stewart (Belfast)
Dr. A. M. Taylor (Cambridge)
Prof. R. W. Wood (Baltimore)

Session: Tuesday, 24th September 1929. 2,30 P. M. to 4,30 P. M., 5 P. M. to 7 P. M.
Wednesday, 25th September 1929. 10,30 P. M. to 12,30 P. M., 2 P. M. to 4,30 P. M.

The Institute of Metals.

Herbstversammlung in Düsseldorf vom 9. bis 12. Sept. 1929.

Programm.

Montag, den 9. September, vormittags: Versammlung der Mitglieder in Düsseldorf. Empfangsbüro des Ehrenortsausschusses im Breitenbacher Hof; daselbst Hauptquartier des Instituts, Abgabe der Karten und Abzeichen.

Nachmittag: Vortrag des Herrn Dr. A. G. C. Gwyer, B.Sc. über „Aluminium und seine Legierungen".

Abend: keine besonderen Veranstaltungen.

Dienstag, den 10. September. Vorträge und Diskussionen.

Nachmittag: Werksbesichtigungen.

Abend: Einladung der Stadt Düsseldorf (mit Damen).

Mittwoch, den 11. September, Vormittag: Vorträge und Diskussionen. Geschäftliche Sitzung.

Nachmittag: Werksbesichtigungen.

Abend: Kabarett und Tanz im Rheingoldsaal.

Donnerstag, den 12. September: Tagesausflug zur Besichtigung der Werke von Krupp in Essen.

Anschließend an die Tagung ist einerseits eine Reise nach Holland, sowie andererseits ein Besuch von Berlin vorgesehen.

Ein ausführliches Programm der Versammlung erscheint im Juli.

Es wird gebeten, die voraussichtliche Teilnahme möglichst bald anzuzeigen, damit ein Überblick über die Beteiligung gewonnen werden kann.

Die Teilnehmergebühr wird 10 s. 6 d. (M. 10,65) für jedes Mitglied betragen; für jede Dame 21 s. (M. 21,20).

Aufnahme von Mitgliedern.

Bewerber, die rechtzeitig aufgenommen zu werden wünschen, um an der Versammlung teilzunehmen, müssen ihre Gesuche so bald wie möglich an Herrn G. Shaw Scott, M.Sc., 36 Victoria Street, London SW 1, richten.

Die Vorträge und Diskussionen am 10. und 11. September, vormittags, sind auch für Gäste zugänglich.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Dr. P. Walden wurde anläßlich der 42. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau für seine vielseitigen Verdienste um die Chemie im allgemeinen, die physikalische Chemie und Geschichte der Chemie im besonderen, zum Ehrenmitglied des Vereins deutscher Chemiker ernannt.

Ferner wurde Herrn Prof. Dr. P. Walden, Rostock, den die Société chimique de France in Paris zu einem Sondervortrag am 28. Mai eingeladen hatte, von dieser die Leblanc-Medaille verliehen. Zu Ehren Waldens fand ein großes Bankett statt, an dem der deutsche Botschaftssekretär sowie die hervorragendsten Verteter der französischen Chemiker und der französischen Großindustrie teilnahmen.

Exzellenz Geh.-Rat Oskar v. Miller in München wurde zum Ehrenmitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Dr. Günther Scheibe, a.o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität Erlangen, wurde für das Sommersemester 1929 zur Ausführung von Forschungsarbeiten im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen beurlaubt.

Prof. Dr. Arnold Sommerfeld in München wurde zum Mitglied der amerikanischen National academy of science gewählt.

Hofrat Prof. Dr. Rudolf Wegscheider, Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Wien, begeht am 8. Oktober 1929 seinen 70. Geburtstag. Aus

Digitized by Google

diesem Anlaß ist die Schaffung eines Wegscheider-Fonds und die Herausgabe einer Festschrift geplant. Spenden werden erbeten auf das Postsparkassenkonto Prof. E. Späth, Wien, Nr. 11220.

Ferner wurde Herr Hofrat Prof. Dr. Wegscheider vom Verein Österreichischer Chemiker in Wien, dessen Präsident er seit dem Jahre 1903 ist, zum lebenslänglichen Ehrenpräsidenten gewählt.

Geh.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. G. Tammann erhielt auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute die Carl-Lueg-Denkmünze.

Prof. Dr. R. Pummerer, Ordinarius der Chemie an der Universität Erlangen, hat einen Ruf an die Universität Gießen als Nachfolger des in den Ruhestand getretenen Geh.-Rats K. Elbs erhalten.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Juli einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2445. Günthel, cand. chem. Max, Physik.-chem. Institut der Universität Leipzig; durch Bachmann.

„ 2446. Wehner, cand. chem. Günter, Leipzig, O 27, Schönbachstr. 23 pt.; durch Bachmann.

„ 2447. Eberius, cand. chem., Ernst, Leipzig S 3, Kronprinzstr. 60; durch Bachmann.

„ 2448. Möbius, Dr. phil., Ernst, Leipzig S 3, Arndtstraße 43 I; durch Bachmann.

„ 2449. Whetzel, J. C., 210 Semple Str., Oakland, Pittsburgh, Pa. (A.E.S.)

„ 2450. Edler, L. W., Dr., 210 Chemistry Bldg., University of Illinois, Urbana 111. (A.E.S.)

„ 2451. Gutsche, cand. chem. Hugo, Breslau, Gabitzstraße 70; durch Bachmann.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2481. Terwen, Dr. J. W., Chemiker an den Ölwerken Calvé-Delft, Heemskerkstraat 15, Delft.

„ 2482. Geilmann, Priv.-Doz. Dr. Wilhelm, Hannover, Theodorstr. 5a p.

„ 2483. Fischer, Dr. Werner, Hannover, Alleestr. 21.

„ 2484. Helfer, Dr.-Ing. Julius, Clausthal, Metallhüttenmännisches Institut der Bergakademie Clausthal i. H.

„ 2485. Schönmann, Dipl.-Ing. Gustav, Stuttgart, Helferichstr. 1, IV.

„ 2486. Bornhak, Dipl.-Ing. Reinhard, Stuttgart, Rotebühlstr. 57.

„ 2487. Fegert, Dipl.-Ing. Fritz, Stuttgart Seestr. 101, II,

„ 2488. Mohr, Frl. cand. chem. Liesel, Stuttgart, Neckarstr. 42.

„ 2489. Dötsch, cand. chem. Ernst, Stuttgart, Zimmermannstr. 13, p.

„ 2490. Frank, Prof. Dr. Fritz, Berlin W 35, Lützowstraße 96.

„ 2491. Knoll, Dr. Albert, Ludwigshafen a. Rh., Oberes Rheinufer 29a.

„ 2492. Weinberg, Geh.-Rat Dr. A. v., Frankfurt a. M., Feuerbachstr. 50.

„ 2493. Wicking-Institut für Zement- und Betonforschung, Materialprüfungsanstalt, Lengerich (Westf.).

Nr. 2494. Kirschbaum, Adolf, Direktor der Saccharinfabrik, Aktiengesellschaft vorm. Fahlberg, List & Co., Magdeburg-Südost, Alt-Salbke 49.

„ 2495. Keller, Dr. Martin, Assistent am Nahrungsmittelchemischen Institut der Universität Jena, Schillerstr. 1.

„ 2496. Schweitzer, Dr. Jean, Berlin-Lichterfelde-West, Holbeinstr. 23.

„ 2497. Binkele, Dr. Heinrich, Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg.

„ 2498. Preußische Bergwerks- und Hütten-Aktien-Gesellschaft, Abteilung Salz- und Braunkohlenwerke, Berginspektion Bleicherode in Bleicherode.

„ 2499. Seidenschnur, cand. chem. Ilse, Stuttgart.

„ 2500. Chemische Abteilung der Geologischen Landesanstalt (Vertreter: Abteilungsdirektor Prof. Dr. Ganssen), Berlin N 4, Invalidenstraße 44.

„ 2501. Schöpel, cand. chem. Heinz, Leipzig C 1, Eilenburger Str. 32, III, l.

„ 2502. Masing, Dr. phil. Georg, Berlin W 30, Nollendorfstr. 29/30.

„ 2503. Marxen, stud. Johannes, Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

„ 2504. Outuka, Dr. Haruo, Prof. für Physik der Technischen Hochschule zu Tobata in Japan, z. Zt. Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 93, bei Gerhard.

„ 2505. van Liempt, Dipl.-Ing. J. A. M., Leeuwerikiaan 12, Eindhoven (Holland).

„ 2506. Diamalt A.-G., München, Karolinenplatz 3.

„ 2507. v. Wrangell, Frau Prof. Margarete (Fürstin Andronikow), Pflanzenernährungsinstitut Hohenheim.

„ 2508. Münch, Dr. Gustav, Frankfurt a. M.-Griesheim, Griesheimer Stadtweg 41.

„ 2509. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen-Aktiengesellschaft, Höllriegelskreuth b. München.

„ 2510. Staudinger, Prof. Dr. H., Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

„ 2511. Continental Gummi-Co., Hannover.

„ 2312. Eichengrün, Dr. Artur, Berlin-Charlottenburg 9 Kaiserdamm 34.

Adressenänderungen.

Nr. 1469. Paneth, Prof. Dr. Fritz, jetzt Königsberg i. Pr. Drummstr. 21; früher Berlin.

Digitized by Google

Nr. 1763. Butkevicius, Prof. Dr. Philipp, an der Universität Kaunas-Aleksota (Litauen), Linksmakalnio gatvé Nr. 19, früher Kaunas (Litauen) Mickevic Straße 14, 9.

„ 2224. Eberhardt, Dr. Erich, jetzt Elversberg (Saargebiet), Am Hirschberg; früher Hagen i.W.

Transactions of the American Electrochemical Society

Vol. LIV. 1928. Table of Contents.

Thermoelectric Measurement of Temperatures above 1,500° C. H. L. Watson and H. Abrams. — The High Frequency Induction Furnace for Chemical Preparations above 1,000° C. C. N. Schuette and C. G. Maier — The Production and Uses of Berillium. Kurt Illig. — The Reduction of Barium Carbonate by Aluminium. Erwin F. Linhorst with Herman Schlundt. — The Vapor Pressure of Barium Oxide. M. de Kay Thompson and W. G. Armstrong. — On the Equilibrium of the System: Barium Carbide, Barium Oxide, Carbon and Carbon Monoxyde. M. de Key Thompson.

Some Aspects of the Electrochemistry of the Proteins. David M. Greenberg. — Cathodic Halogen. R. H Clark and R. H. Ball. — Conductivity of Organic Solvents. D. B. Keyes, Sherlock Swann, Jr., and W. H. Hoerr. — A. Voltaic Hydrogen Generator. W. Cecil Gardiner and G. A. Hulett. — The Effect of Adsorbed Gas on the Contact Resistance of Carbon. Robert H. Wright and Melville J. Marshall. — The Nature of Gas-Metal Electrodes. Sidney J. French and Louis Kahlenberg. — Thin Film Rectifiers. J. Slepian. — The Use of Misch Metal as an Electrolytic Rectifier. — H. C. Kremers and D. C. Thomas. — Maintenance of the Volt. G. W. Vinal. — Corrosion in the Tin Can. Roger H. Lueck and Harold T. Blair.

Electrodeposition of Tellurium. Frank C. Mathers and Homer L. Turner. — Polarization and Resistivity in Nickel Plating Solutions. Roy L. Dorrance and W. C. Gardiner. — The Co-Deposition of Copper and Graphite. Colin G. Fink and Hames D. Price. — Duriron as an Insoluble Anode for Gold Cyanide Solutions. M. de Kay Thompson. — Steel Anodes for Chromium Plating. E. M. Baker and E. E. Pettibone. — Porosity of Electrodeposited Chromium. E. M. Baker and A. M. Rente. — The Electrometric Determination of Peroxide of Hydrogen and the Associated Peracids. A. Rius. — The Electrometric Titration of Hypochlorite and Hypochlorite-Carbonate Mixtures. A. Rius and V. Arnal. — The Use of Simple Metallic Electrodes in the Potentiometric Titration of Acids and Bases. John O. Closs and Louis Kahlenberg. — Nickel Mirrors by the Nickel Carbonyl Method. Colin G. Fink and Walter G. King, Jr.

Transactions of the Faraday Society.

Blatt Nr. 98.

Vol. XXV. Part 7. July, 1929. 5 s.

Contents.

Crystal Structure and Chemical Constitution.

A General Discussion.

Part III. Metals.

The Problem of the Metallic State. By J. D. Bernal.

X-Ray Studies on Alloys. By A. F. Westgren and G. Phragmén.

Part IV. General.

On the Intensity, Sharpness and Reproducibility of Debye-Sherrer Lines. By H. Möller and A. Reis.

The Determination of Particle Size by the Use of X-Rays By Professor H. Mark.

Abnormal Broadening of Spectral Lines. By Alfred W. Porter.

Lattice Determination in Polycrystalline Aggregates. By K. Weissenberg.

Allotropy and the Determination of Densities by Means of X-Rays. By N. H. Kolkmeijer.

An Integrating Microphotometer for X-Ray Crystal Analysis. By W. T. Astbury.

A Two-circle X-Ray Spectrometer. By W. A. Wooster.

Some Modern Developments of Wave Mechanics and their Bearing on the Understanding of Crystal Structure. By P. P. Ewald.

Part I. Inorganic Compounds.

General Discussion. Professor Mark, Mr. Rawlins, Professor Lowry, Professor V. M. Goldschmidt, Professor E. Schiebold, Professor Mark.

Part II. Organic Compounds.

General Discussion. Professor Mark, Mrs. Lonsdale, Mr. C. G. Lyons, Dr. Müller, Mr. J. D. Bernal, Dr. Jean Thibaud.

Part III. Metals.

General Discussion. Dr. C. F. Elam, Professor E. Schiebold, Mr. Rawlins, Professor V. M. Goldschmidt, Colonel Belaiew.

Part IV. General.

General Discussion. Professor Mark, Mr. J. D. Bernal, Dr. Müller, Mrs. Lonsdale, Colonel Belaiew.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens Konzern. VIII. Band, Erstes Heft (abgeschlossen am 9. März 1929). **Beryllium-Arbeiten.**

2. Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen, Essen für das Jahr 1928. (Abgeschlossen Mitte April 1929.)

3. Stahl und Eisen. Zeitschrift für das deutsche Eisenhüttenwesen.

a) Bericht über die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 4. und 5. Mai 1929 in Düsseldorf.

b) Über Fortschritte in den metallurgischen Hüttenbetrieben. Aus der Tätigkeit des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, von Dr.-Ing., Dr. mont. E. h. Petersen in Düsseldorf.

4. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory:

a) Vol. LVI, Februar 1929, Nr. 2,

b) Vol. LVI, März 1929, Nr. 3.

5. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. Volume 10.

a) Nr. 188. S. Iimori, „Das Uran-Thor-Verhältnis in Monazitsanden".

b) Nr. 189.

c) Nr. 9.

6. Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Band 8, Nr. 5, Mai 1929.

Hieraus ist zu erwähnen:

„Studien über Kaolin." Teil 13. „Flockende Wirkung von hydrophilen Solen auf Suspensionen von Kaolinen und ihre praktische Anwendung." Von T. Okazawa und T. Sano.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Digitized by Google

AUG 23 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 8 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | August 1929 (S. 467–526)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.–, Ausland M. 47.– oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.– franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des achten Heftes

Zum 100. Todestage des Sir Humphry Davy. Von B. Duschnitz 467

Eine Notiz über die Hittorfsche Auffassung der elektrolytischen Stromleitung. Von Satyendra Ray 469

Über die Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten. Von Mahmudul Hasan Ahmadi und Hardwari Lal Tandon 471

Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen der chemischen Bindung. II. Von Br. Jirgensons 473

Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations-Reduktionsreaktionen und die Frage nach dem Wesen der chemischen Bindung. III. Von Br. Jirgensons 477

Über das Reduktionspotential des Thiosulfates. Von J. Scheffer und F. Böhm 484

Über Systeme aus Boraten und Halogensalzen des Natriums im Schmelzfluß. Von Bertil Stålhane 486

Über Elektrolyse mit Diaphragma. Von O. Essin 492

Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Von F. J. Wilkins 500

Über die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure. Von P. Fischer 502

Bildungsbedingungen u. Eigenschaften dünnster elektrolytischer Nickelschichten. Von K. M. Oesterle 505

Zeitschriftenschau 519

Bücherschau 522

Nachrichtenteil 524

Versammlungen und Versammlungsberichte 524

Hochschul- und Personalnachrichten 524

Vereinsnachrichten 525

Sachen

Boraten und Halogensalzen des Natriums, Systeme aus, im Schmelzfluß, Stålhane 486

Bücherschau 522

Chemische Bindung, Wesen der, Jirgensons 473 u. 477

Davy, Humphry, zum 100. Todestage, Duschnitz .. 467

Diaphragmy, Elektrolyse mit, Essin 492

Hochschul- und Personalnachrichten 524

Kupfer, Oxydation bei hoher Temperatur, Wilkins 500

Legierungen, Lösungsgeschwindigkeit in Salzsäuren, Fischer 502

Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure, Fischer 502

Nachrichtenteil 524

Nickelschichten, elektrolytische, Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster, Oesterle 505

Ohmsches Gesetz, dessen Verletzung durch Wechselströme, Ahmadi und Tandon 471

Oxydations-Reduktionsreaktionen, Allgemeine Prinzipien bei Betrachtung von, Jirgensons 473

Stromleitung, elektrolytische, Notiz über die Hittorfsche Auffassung der, Ray 469

Thiosulfat, Reduktionspotential, Scheffer und Böhm 484

Vereinsnachrichten 525

Versammlungen und Versammlungsberichte 524

Zeitschriftenschau 519

Personen

Ahmadi, Mahmudul Hasan und Hardwari Lal Tandon, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten 471

Böhm, F. s. J. Scheffer

Duschnitz, B., Zum 100. Todestage des Sir Humphry Davy 467

Essin, O., Elektrolyse mit Diaphragma 492

Fischer, P., Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure 502

Jirgensons, Br., Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen der chemischen Bindung. II. 473

— — III. 477

Oesterle, K. M., Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster elektrolytischer Nickelschichten 505

Ray, Satyendra, Notiz über die Hittorfsche Auffassung der elektrolytischen Stromleitung 469

Scheffer, J. und F. Böhm, Reduktionspotential des Thiosulfates 484

Stålhane, Bertil, Systeme aus Boraten und Halogensalzen des Natriums im Schmelzfluß 486

Tandon, Hardwari Lal s. Mahmudul Hasan Ahmadi

Wilkins, F. J., Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur 500

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291) mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** August 1929. Nr. 8 (S. 467—526).

ZUM 100. TODESTAGE DES SIR HUMPHRY DAVY.

Von *B. Duschnitz.*

Vor 100 Jahren, am 29. Mai 1829 starb in Genf Sir Humphry Davy, dessen unermüdlichem Forschergeist wir wesentliche Grundlagen vieler Wissenszweige verdanken.

Als ältester Sohn eines wenig bemittelten Holzschnitzers am 17. Dezember 1778 in der kleinen Hafenstadt Penzance der südwestlichen englischen Grafschaft Cornwall geboren, konnte er bereits mit zwei Jahren fließend sprechen und vor seinem sechsten Lebensjahre lesen und schreiben; aus der Schule in Penzance kam er mit sieben Jahren in die Mittelschule nach Truro, wo die Kosten des Lebensunterhaltes John Tonkin für ihn bestritt. Mit 15 Jahren war die Schulbildung H. Davys abgeschlossen und 1795 kam er zu dem Wundarzt und

H. Davy 1801.

Apotheker Borlase in die Lehre, wo er sich mit ungemein großem Fleiß der Selbstfortbildung in zahlreichen Wissenszweigen hingab. Zu seinen beliebten Büchern gehörten Lavoisiers Chemie und Nicholsons chemisches Wörterbuch. In dem Bestreben, die Chemie zu bewältigen, richtete sich Davy ein kleines Laboratorium ein, wo er seine Studien mit praktischen Arbeiten unterstützte.

Bereits 1798 befand sich Davy in brieflichem Meinungsaustausch mit dem Mediziner Beddoes in Clifton über Probleme der Wärme und des Lichts und diese Verbindung war ausschlaggebend für seinen weiteren Werdegang. Denn bald darauf kam er in das „Pneumatische Institut", das von Beddoes mit Hilfe von Josiah Wedgewood und Gregory Watt, dem jüngsten Sohne James Watts mit dem Ziele gegründet worden ist, die damals eben erst entdeckten verschiedenen Gase im Hinblick auf ihre mögliche medizinische Wirksamkeit zu untersuchen. Dort arbeitete also Davy als Verwalter und Oberaufseher unter der Leitung Dr. Beddoes und führte seine klassische Arbeit über das Lachgas oder Stickoxydul aus, entdeckte dessen merkwürdige physiologischen Wirkungen, untersuchte sie unter Einsatz seiner eigenen Person und bestimmte die Zusammensetzung von Salpetersäure, Stickoxyd, Stickstoffperoxyd und Ammoniak. Im Jahre 1800 erschien in London sein diesbezügliches Werk „Researches, chemical and philosophical, chiefly concerning nitrous oxide or dephlogisticated air and its respiration", das, nachdem Davy auch durch andere Arbeiten berühmt geworden ist, von D. Nasse, Bielefeld, 1812 und 1814 in zwei Teilen unter dem Titel „Humphry Davy's chemische und physiologische Untersuchungen über das oxydirte Stickgas und das Athmen desselben" ins Deutsche übersetzt worden ist. Nachdem Nasse in seiner Vorrede den Nachweis dafür erbringt, daß von diesem Davyschen Werke bis dahin lediglich unvollständige Auszüge in Deutschland bekannt geworden sind, begründet er wie folgt seine vollständige Übersetzung: „Aber ein Werk, wie Davys Researches, verdiente bei uns vollständiger bekannt zu sein, und die Schuld des Zufalls, der uns bisher eine Übersetzung desselben vorenthielt, endlich getilgt zu werden. Unmöglich vermochte ein Auszug die Fülle der in jenem Werke enthaltenen chemischen und physiologischen Untersuchungen zu fassen, und der Beste mußte gar Vieles von dem Einzelnen, Besonderen übergehen, das für den Freund der Wissenschaft oft gerade das meiste Interesse hat. Und wie viel anders ist es, wenn wir einen Mann, wie Davy, auf seinem Forscherwege begleiten, oder wenn uns das nackte Resultat seiner Untersuchungen von einem Dritten erzählt wird! Dort leben wir mit ihm, wir sind mit ihm auf friedlicher Wanderung; hier wird uns vom Katheder herab aus einem Kollegienhefte etwas vorgelesen.

Und aus dem gleichen Grunde erscheint es geboten, die Meinung Nasses, also eines Zeitgenossen Davys über diesen aus genannter Vorrede hier wörtlich anzuführen:

„Jetzt, wo Davy durch seine neueren Entdeckungen zum Lavoisier unserer Zeit wird, gewinnen seine früheren Arbeiten noch ein höheres Interesse. Schon äußerlich hängen beide zusammen, und die in dem vorliegenden Werke unbeendigt

Digitized by Google

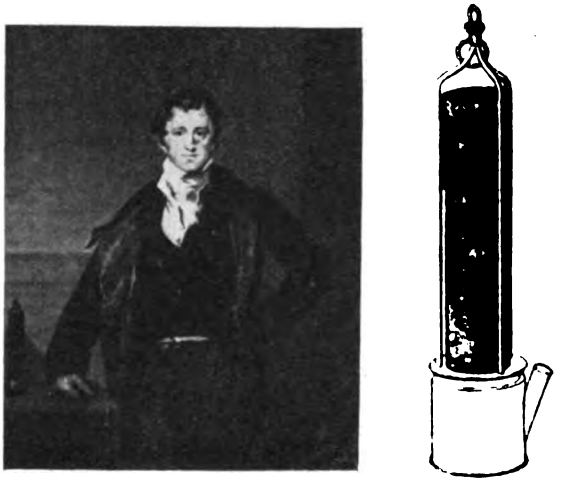
gebliebene Untersuchung über das aus der Platinaauflösung entwickelte Gas ist in Davys neueren Abhandlungen über die Chlorine und die Euchlorine vollendet worden. Allerdings sehen wir Mittel und Zweck der Untersuchung bei der früheren und bei der späteren Arbeit äußerlich verschieden und für jene minder günstig, als für diese; doch innerlich sind sie sich in beiden gleich, die Kraft und Richtung des forschenden Geistes ist hier und dort dieselbe; und vielleicht mag das Auffinden der inneren Ähnlichkeit der früheren und der späteren Arbeiten nicht das am wenigsten Anziehende sein, das die vorliegende Übersetzung für manchen Leser hat. Der Mann, der einen Gegenstand mit solcher Liebe, mit solcher Ausdauer in allen seinen Beziehungen untersuchte, wie das oxydierte Stickgas in der vorliegenden Schrift; der, wie der Leser in dem folgenden physiologischen Teile sehen wird, voll freudigen Mutes sein Leben auf das Spiel setzte, um nur den Gegenstand seiner Untersuchungen ganz zu erforschen; es ist derselbe — und wir würden ihn erkennen, auch ohne seinen Namen zu wissen — der jetzt auf der von ihm gebrochenen Bahn rastlos und als ein glücklicherer Eroberer, wie die gewöhnlichen zerstörenden (lies: Napoleon I.), vorwärts dringt, der uns die seit Jahrtausenden verhüllten ursprünglichen Lichtgestalten der irdischen Körper endlich wieder schauen läßt, der unscheinbare Erde und Kohle zum glanzvollen Metalle und Diamanten zurückbildet, und der, wie sich aus der Richtung seiner Forschungen jetzt leicht voraussagen läßt, noch tiefere Mysterien der Natur offenbaren wird. Sein stolzes Vaterland hat Großes von ihm erwartet, und wie erfüllt er diese Erwartung! Unsere deutschen Physiker müssen unterdessen die Scheiben ihrer kleinen voltaischen Säulen zu den Contributionen legen, um ihren Teil voll zu machen; wie dürften sie an Apparate denken, wie diejenigen sind, womit Davy im königlichen Institute zu London arbeitet! So müssen wir denn schon, statt Versuche, Theorien machen. Solche Anstalten, wo die, in denen Lust und Liebe ist, auch im glücklichen Besitz der äußeren Mittel zur Erforschung der Natur wären, haben uns in der guten, heiteren Zeit gefehlt; woher sollten sie uns in der schlechten, trüben kommen?" Aus diesem Teile der Nasseschen Vorrede erhellt also nicht nur die ungemein hohe Wertschätzung der Davyschen Arbeiten seitens der deutschen Gelehrten jener Zeit, wir ersehen daraus vielmehr auch, daß sich die deutsche Wissenschaft damals zufolge der Napoleonischen Kriege in ähnlicher Notlage befand, wie jetzt bezw. noch mehr vor wenigen Jahren als Folge des vor zehn Jahren abgeklungenen Weltkrieges. Und während die Davyschen Erfolge dazu geführt haben, daß vermöge einer einfachen Subskription der Mitglieder der Royal Institution zu London mehr als 1000 Pfund Sterling, also 20 000 Mark für die Beschaffung einer Volta-Batterie von 2000 Plattenpaaren zur Verfügung gestellt werden konnten, mit der Davy seit Mitte 1810 die glänzendsten Experimente jener Zeit ausführen konnte, mußten die deutschen Physiker, wie Nasse berichtet, selbst ihre bescheidenen Voltaischen Säulen opfern. Doch ist es dem Fleiße und dem Weitblick des Herausgebers der Annalen der Physik zu danken, daß die deutsche gelehrte Welt über die Davyschen Arbeiten wenigstens unterrichtet wurde. Verfolgen wir also die Schriften dieses verdienstvollen Gelehrten, des Prof. Dr. Ludwig Wilhelm Gilbert zu Leipzig, so ergibt sich fast ein lückenloses Bild über Davys Arbeiten während 30 Jahren. Und will der Elektrochemiker von heute näheres über Davys grundlegende Arbeiten auf elektrochemischem Gebiete erfahren, deren Ergebnis Davy 1806 und 1807 in zwei Vorlesungen der kön. Societät in London bekanntgab, so findet er die Gilbertsche Übersetzung in Band 23 und 31 der Annalen. Folgendes ist aber hierbei wohl zu beachten; denn die Gelehrten jener Zeit irrten sich nicht selten.

Prof. W. Ostwald zu Leipzig gab 1893 als Band 45 seiner Klassiker Davys Elektrochemische Untersuchungen heraus und es verlohnt sich, seinen Anmerkungen folgendes zu entnehmen: „Der Text ist vom Herausgeber fortlaufend mit dem Original verglichen worden, wobei eine Anzahl von Mißverständnissen und Verschiebungen auszubessern waren, insbesondere in der ersten Abhandlung, die Gilbert nicht nach dem Originale, das zur Zeit noch nicht erschienen war, sondern nach einer französischen Übersetzung bearbeitet hatte. Im übrigen ist nur wenig an der Sprache geändert worden, um ihr den der Zeit entsprechenden Charakter zu lassen. Die beiden Arbeiten H. Davys nehmen einen hohen Rang in der Geschichte der Wissenschaft ein, und geben ein gutes Bild von der seltenen Vereinigung von äußerster Geduld und Sorgfalt einerseits, und kühnem Verfolgen fremdartiger und ungewohnter Erscheinungen bis in ihre letzten Verzweigungen andererseits, die diesem genialen Manne eigen waren. Machte die erste Arbeit durch den exakten Nachweis der Abstammung der bei der Elektrolyse des „Wassers" gefundenen Säuren und Basen der überwuchernden Spekulation auf Grund schlecht beobachteter Erscheinungen, die damals den quantitativ vorwiegendsten Bestandteil der elektrochemischen Literatur bildeten, ein schnelles Ende, so übertrafen die Ergebnisse der zweiten Arbeit die kühnsten Träume über die chemischen Wirkungen der Elektrizität, an denen jene Zeit so reich war, durch die Entdeckung der mit den seltsamsten Eigenschaften ausgestatteten Alkalimetalle. Die Wirkung dieser Entdeckungen auf ihre Zeit war außerordentlich. Überall bemühte man sich die Versuche nachzumachen, und die Berichte über mehr oder minder gelungene Wiederholungen derselben nehmen für längere Zeit den breitesten Raum in der wissenschaftlichen Literatur ein.

Digitized by Google

Wenn auch gegenwärtig der Arbeit jener Reiz des völligen Unerwarteten nicht mehr eigen ist, so fesselt um so mehr die seltene Konsequenz, mit der H. Davy, von kleinen und unbedeutend scheinenden Versuchen ausgehend, Schritt vor Schritt bis zu seinen glänzenden Entdeckungen gelangt, in Bestätigung des Satzes, daß die Natur auch in den kleinsten Erscheinungen vollständig ist, und daß getreue Arbeit und unbefangener Blick für das Tatsächliche überall den Forscher aus dem Kleinsten unmittelbar an die großen Probleme der Wissenschaft führt". Es folgen sodann 17 Anmerkungen Ostwald's, die kleine zeitgemäße Irrtümer Davys selbst aufklären.

Spiegelt sich in diesen Sätzen die Wertschätzung Davys noch nach 64 Jahren seit dessen Hinscheiden seitens eines Gelehrten vom Range Ostwalds wieder, so zeugt ein Werk, das 80 Jahre nach dem Tode Davys erschien, von tiefster Verehrung und Bewunderung Davys bzw. seiner Leistungen seitens Sir William Ramsays. Auf 16 Seiten des ins Deutsche 1909 von Ostwald übertragenen Werkes „Vergangenes und Künftiges aus der Chemie" gibt Ramsay ein schönes Bild über das Leben und Wirken Davys, über die Bedeutung seiner bahnbrechenden Arbeiten im Dienste der Wissenschaft und der Menschheit. Seinen Essays seien jedoch nur zwei Tagebuchaufzeichnungen Davys entnommen. Als ideal veranlagter Jüngling schrieb also Davy: „Ich habe weder Reichtümer noch Macht, noch Geburt, um mich zu empfehlen; wenn ich aber leben bleibe, so glaube ich von nicht geringerem Nutzen für die Menschheit und meine Freunde sein zu können, als wenn ich mit allen diesen Vorteilen geboren wäre". Und er blieb zwar nicht lange leben, doch lange genug, um die fehlenden Vorteile zu erringen. Denn er stieg rasch von Stufe zu Stufe empor, wurde Professor der Chemie, 1818 erhielt er die Baronie verliehen und 1820 die höchste wissenschaftliche Ehrung durch Ernennung zum Präsidenten der Royal Society. Auch Reichtümer flossen ihm zu: Zum Ausdruck des Dankes für die Erfindung der Sicherheitsgrubenlampe erhielt er von einer Vereinigung hervorragender Minenbesitzer 1817 Tafelsilber im Werte von 50000 M für zwei Vorlesungskurse in Dublin allein flossen ihm fast 24000 M zu und als er sich 1812 reich verheiratete und 1813 die Vorlesungen aufgab, erhielt er als Autorhonorar seiner in Buchform erschienenen



H. Davy und seine Kohlengrubenlampe 1818.

Vorlesungen „The Elements of Agricultural Chemistry" 21000 M für die erste Auflage. Bis zum Tode blieb jedoch Davy wissenschaftlich tätig und die zweite der vorerwähnten Aufzeichnungen lautet: „Mein einziges Ziel war, der Sache der Menschheit zu dienen; und wenn mir das gelungen ist, so fühle ich mich reich belohnt durch den erquicklichen Gedanken, daß mir solches gegeben war".

Zwei dickleibige Werke sind über Davy erschienen. Das eine „The Life of Sir Humphry Davy" von Dr. John Ayrton Paris 1831 und das andere „Memoirs of the Life of Sir Humphry Davy" von seinem Bruder Dr. John Davy 1836.

EINE NOTIZ ÜBER DIE HITTORFSCHE AUFFASSUNG DER ELEKTROLYTISCHEN STROMLEITUNG.

Von *Satyendra Ray* in Lucknow (Indien)[1]).

Bei der elektrolytischen Stromleitung durch einen Elektrolyten nehmen wir an, daß sich ein gewisser Bruchteil der Moleküle in dissoziiertem Zustand befindet. Die einzige experimentelle Tatsache jedoch, die diese zuerst von Arrhenius gemachte Annahme bestätigt, ist nichts anderes als der schwache Strom, der bei kleinsten elektromotorischen Kräften erhalten wird, die noch unter dem kritischen Wert der für die „Dissoziation" des Elektrolyten notwendigen elektromotorischen Kraft liegen. In einer früheren Arbeit in dieser Zeitschrift (über die gleichrichtende Wirkung von Quecksilberröhren) hat Verfasser gezeigt, daß dieser kurzzeitige Strom durch eine Triebkraft der geladenen Salzmoleküle im elektrischen Feld hervorgerufen wird. Diese Ladungen besitzen die Moleküle auf Grund der den Atomen eigentümlichen Ladungen, die J. J. Thomsen in seinem „Electron in Chemistry" festgestellt hat[1]).

[1]) Übersetzt von Herbert Daecke, Hamburg 23.

[1]) Siehe „Das elektrische Feld usw." Ztschr. Physik **33**, 51 (1925).

Digitized by Google

Aber wenn man von Arrhenius' Vorstellung der „dissoziierten Moleküle" ausgeht, so stößt man auf eine zweite Schwierigkeit, die auch durchaus nicht aus den experimentellen Resultaten, sondern aus unserer theoretischen Erklärung derselben entsteht. Es ist dies die Verschiedenheit der „Ionengeschwindigkeiten" in demselben Elektrolyten, die experimentell festgestellt ist. Ist diese Ionengeschwindigkeit eine konstante für jedes Ion — und nicht, wie Verfasser glaubt, nur ein Anfangswert in der Nähe der Elektroden — so ist es unmöglich, daß für je ein an der Kathode in Freiheit gesetztes Ion an der Anode auch nur ein Ion in Freiheit gesetzt wird. Wenn man den Gleichgewichtszustand des Stroms untersucht, so erwartet man natürlich, daß die Anzahl der an die beiden Elektronen transportierten Ionen den entsprechenden Ionengeschwindigkeiten proportional ist.

Diese Schwierigkeit werde durch das folgende Beispiel veranschaulicht. Zwei Züge mögen auf parallelen Gleisen mit Geschwindigkeiten von 50 bzw. 25 km Geschwindigkeit in der Stunde in entgegengesetzter Richtung fahren. Wenn nun jeder der Züge unter einem Brückenbogen hindurchfährt, so werden während derselben Zeit, wo ein Wagen des langsameren Zuges die eine Brücke passiert, auf der entgegengesetzten Seite nicht ein, sondern zwei Wagen des schnelleren Zuges unter der betreffenden Brücke hindurchfahren. Die Hittorfsche Auffassung von der Stromleitung durch einen Elektrolyten gibt uns demnach keinen Mechanismus für die Faradayschen Gesetze der Elektrolyse, nach denen die Niederschläge an den Elektroden proportional dem Atom- bzw. Molekulargewicht sind.

Wir können diese Schwierigkeit jedoch leicht lösen, wenn wir annehmen, daß die beobachtete „Ionengeschwindigkeit" nur der Anfangswert derselben ist, und daß die „Ionengeschwindigkeit" sich mit Ort und Zeit ändert, wenn das Ion durch die Lösung wandert, die in verschiedener Entfernung von den Elektroden verschiedene Dichten besitzt. Und damit an den beiden Elektroden eine gleiche Anzahl von Ionen in Freiheit gesetzt wird, müssen beide Ionen eine gleiche Durchschnittsgeschwindigkeit besitzen. D. h. es existiert eine notwendige Beziehung zwischen den beiden Ionengeschwindigkeiten.

Für ein Ion gilt die Beziehung

$$v = B \cdot \varepsilon \cdot F,$$

wobei $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ ist. Nun ist η eine Funktion der Dichte des (Elektrolyten)Gases. Wir nehmen an, daß sich die Salzmoleküle wie ein Gas verhalten, dessen Dichte zwischen den beiden Elektroden — die wir als unendlich groß voraussetzen, so daß wir ein gleichförmiges elektrisches Feld zwischen ihnen erhalten — einem exponentiellen Gesetz folgt. Nehmen wir an, daß die Dichte durch die Gleichung

$$\varrho_x = \varrho_0 \cdot e^{-hx}$$

gegeben ist, wobei x von der positiven Elektrode aus gemessen wird. Wir erhalten:

$$v = \varepsilon \cdot F \cdot \frac{\varrho_0 \cdot e^{-hx}}{6\pi \cdot k \cdot a} = \frac{\varepsilon}{a} \cdot F \cdot \alpha \cdot e^{-hx},$$

wobei

$$\alpha = \frac{\varrho_0}{6\pi k}$$

ist. Der Durchschnittswert von v ist daher:

$$\bar{v} = \frac{1}{l}\int_{x=0}^{x=l} v \cdot dx = \frac{1}{l}\int_{0}^{l} \frac{\varepsilon}{a} \cdot F \cdot \alpha \cdot e^{-hx}\, dx$$

$$= \frac{\varepsilon \cdot F \cdot \alpha}{a \cdot l\, h}(1 - e^{-hl}).$$

Für beide Ionen ist sowohl die Entfernung l der Platten gleich wie auch h, der Exponentialkoeffizient des Dichtegradienten, während α eine Konstante ist. Die einzige Bedingung, die mathematisch notwendigerweise gefordert werden muß, um für beide Ionenarten dieselbe Durchschnittsgeschwindigkeit $\bar{v}$ zu erhalten, ist die Konstanz von $\frac{\varepsilon}{a}$ [1]).

Lucknow, Universität, 10. Oktober 1928.

---

[1]) Über die physikalische Bedeutung dieses Ausdruckes $\frac{\varepsilon}{a}$ siehe

1. Über den Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung, Ztschr. Physik **33**, 231 (1925);

2. Bemerkungen zur Arbeit von Yü Chen Yang: Über Messungen im Millikankondensator, Ann. d. Physik **77**, 99 (1925);

3. Über die Kontinuität der elektrischen Struktur des Kolloidteilchens, des Ions, des Elektrons und des Subelektrons, Koll. Ztschr. **41**, 193 (1927);

4. Über die Struktur der von Millikan und Mattauch untersuchten Öl- und Quecksilbertropfen, ebenda **44**, 186 (1928);

5. Über Photophorese in Flüssigkeiten, ebenda **44**, 7 (1928), mit Bemerkungen darüber in „Über Umkehrpunkte in der Photophorese", Physik. Ztschr. **27**, 686 (1926);

6. Über eine kolloide Theorie der Oberflächenspannung, Koll. Ztschr. **45**, 9 (1928).

(Eingegangen 5. Mai 1929.)

Digitized by Google

ÜBER DIE VERLETZUNG DES OHMSCHEN GESETZES DURCH WECHSELSTRÖME IN STROMKREISEN, DIE KAPAZITÄT UND WIDERSTAND ENTHALTEN.

Von *Mahmudul Hasan Ahmadi* und *Hardwari Lal Tandon* in Lucknow (Indien)[1].

1. Das allgemeine Problem.

Fließt Gleichstrom durch einen Widerstand r, so sind die Stromstärke und die elektromotorische Kraft unabhängig von der Zeit. Daher ist das Verhältnis von E zu i auch unabhängig von der Zeit, d. h.

$$\frac{E}{i} = r = \text{const.}$$

Anders ist es bei Strömen von wechselnder Stärke. Ist die zu verwendende elektromotorische Kraft eine Funktion der Zeit, so würde der einfachste Fall, den wir betrachten können, der sein, wo E durch die Beziehung

$$E = E_0 \sin 2\pi \cdot \frac{t}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

gegeben ist. Dementsprechend wird sich auch die Stromstärke verändern, „vorausgesetzt, daß keine Störung durch die Selbstinduktion vorliegt". Das Gesetz, nach dem sich die Stromstärke in dem Stromkreis verändert, wird daher dem der elektromotorischen Kraft ähnlich sein und deshalb etwa lauten

$$i = i_0 \sin\left(2\pi \frac{t}{T} + \Theta\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo Θ der Winkel ist, der die Phasendifferenz zwischen dem Strom und der elektromotorischen Kraft angibt. Θ kann Null oder irgendein positiver oder negativer Wert sein.

Wir haben außerdem anzunehmen. daß die Stromstärke in demselben Augenblick an allen Punkten des Stromkreises denselben Wert hat. Das folgt unmittelbar aus dem Kirchhoffschen Gesetz. Daher wird der Widerstand eines Stromkreises, in dem die elektromotorische Kraft oszilliert, gegeben sein durch die Formel

$$r = \frac{E_0 \cdot \sin 2\pi \cdot \frac{t}{T}}{i_0 \sin\left(2\pi \cdot \frac{t}{T} + \Theta\right)},$$

wenn die Gesetze von Kirchhoff und Ohm streng befolgt werden.

Soweit wir also unsere Betrachtungen auf diese Gesetze gründen, haben wir

$$r = \frac{E_0 \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T}}{i_0 \left\{\sin 2\pi \frac{t}{T} \cdot \cos\Theta + \cos 2\pi \frac{t}{T} \sin\Theta\right\}} = \frac{E_0}{i_0} \cdot \frac{1}{\cos\Theta + \operatorname{cotg} 2\pi \cdot \frac{t}{T} \cdot \sin\Theta} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

[1]) Übersetzt von Herbert Daecke, Hamburg 23.

Mit anderen Worten: r ist bei Wechselströmen immer einer Funktion der Zeit, wenn nicht der Phasenwinkel Θ in einem speziellen Fall verschwindet.

2. Kapazität und Widerstand hintereinander geschaltet.

Diese Bedingung, daß die elektromotorische Kraft und der Strom gleiche Phasen haben, soll nun auf den Fall angewendet werden, daß der Stromkreis eine Kapazität und einen Widerstand in Serienschaltung enthält. Wir haben dann eine Gleichung von der Form

$$\frac{Q}{C} + r\frac{dQ}{dt} = E_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}, \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo Q die elektrische Ladung auf dem Kondensator ist. Nun ist die Stromstärke i definiert durch die Beziehung

$$i = \frac{dQ}{dt}.$$

Folglich haben wir, wenn

$$i = i_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

ist,

$$Q = \int i\,dt = i_0 \frac{T}{2\pi} \cos 2\pi \frac{t}{T} + k. \quad . \quad . \quad (5)$$

Wir bemerken hier, daß selbst dann, wenn i mit E in Phase ist, Q und i sich immer in der Phase unterscheiden müssen, obgleich es schwer ist zu begreifen, warum es so ist. Wenn wir Q und E in gleicher Phase sein lassen, werden i und E in verschiedener Phase sein. Im allgemeinen haben E, i und Q alle verschiedene Phasen. Und nur in speziellen Fällen können entweder (1) i und E oder (2) Q und E in gleicher Phase sein (in direkter Verletzung der Gesetze von Ohm und Kirchhoff, infolge der Tatsache, daß i und Q und daher i und E sich in der Phase unterscheiden).

Diskutieren wir nun den Fall, wo i und E in Phase miteinander sind, d. h. wo

$$i = i_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

ist, und betrachten wir dazu die Beziehung (4), d. h.

$$\frac{Q}{C} + r \cdot \frac{dQ}{dt} = E_0 \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

so sehen wir, nachdem wir vereinfacht haben, daß C eine Funktion der Zeit wird, welches auch immer die auferlegten Bedingungen sind. Das ist im übrigen auch klar, da C eine Funktion sowohl von Q wie von r ist. Denn da in diesem Falle

$$Q = Q_0 \cdot \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

Digitized by Google

ist, haben wir

$$\frac{Q_0}{C}\cdot\cos 2\pi\frac{t}{T}-r\cdot Q_0\cdot\frac{2\pi}{T}\sin 2\pi\frac{t}{T}=E_0\sin 2\pi\frac{t}{T}$$

oder

$$\frac{1}{C}=\left(\frac{E_0}{Q_0}-\frac{2\pi r}{T}\right)\operatorname{tg} 2\pi\cdot\frac{t}{T}.$$

Wenn $r=0$ ist, schwankt C von plus bis minus Unendlich. Wenn man C unendlich groß macht, wird

$$r=\frac{E_0}{Q_0}\cdot\frac{T}{2\pi}$$

eine Konstante. Wenn C und r beide endlich sind, werden sie beide mit der Zeit variieren.

3. Kapazität und Widerstand parallel geschaltet.

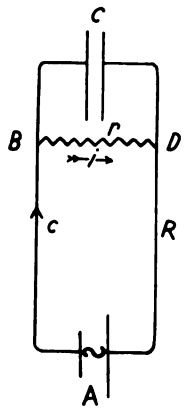


Fig. 1.

Es sei nun (vgl. Fig. 1) C die Kapazität des Kondensators, $E_0\sin 2\pi\frac{t}{T}$ die oszillierende elektromotorische Kraft, Q die Ladung auf dem Kondensator, ferner r der Widerstand parallel mit der Kapazität und R der Widerstand des „Arms der elektromotorischen Kraft" zwischen den Verbindungsstellen der Kapazität und des Widerstandes r.

Wenden wir dann das erste Kirchhoffsche Gesetz auf den Punkt B an, so haben wir in jedem Augenblick

$$\frac{dQ}{dt}+i=c. \quad \ldots\ldots (I)$$

Das zweite Kirchhoffsche Gesetz ergibt ferner für den

1. Stromkreis ABD

$$Rc+ri=E_0\sin 2\pi n\cdot t \quad \ldots\ldots (II)$$

2. Stromkreis BCD

$$\frac{Q}{c}-ri=0. \quad \ldots\ldots (III)$$

3. Stromkreis ABCD

$$cR=E_0\sin 2\pi nt-\frac{Q}{c}. \quad \ldots (IV)$$

Sei nun

$$Q=Q_0\sin(2\pi nt+\alpha)$$
$$i=i_0\sin(2\pi nt+\beta)$$
$$c=c_0\sin(2\pi nt+\gamma),$$

wo Q_0, i_0, c_0 die Maximumwerte von bzw. Q, i, c und daher für den betrachteten Fall Konstanten sind. Daher ist

$$\frac{dQ}{dt}=2\pi n Q_0\cdot\cos(2\pi nt+\alpha).$$

Benutzen wir diese Werte von Q, i, c und $\frac{dQ}{dt}$ in (I), (II), (III) und (IV), so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$2\pi n Q_0\cos(2\pi nt+\alpha)+i_0\sin(2\pi nt+\beta)=c_0\sin(2\pi nt+\gamma) \quad \ldots\ldots (\alpha)$$

$$Rc_0\sin(2\pi nt+\gamma)+ri_0\sin(2\pi nt+\beta)=E_0\sin 2\pi nt \quad \ldots\ldots (\beta)$$

$$\frac{Q_0}{C}\cdot\sin(2\pi nt+\alpha)=ri_0\sin(2\pi nt+\beta) \quad (\gamma)$$

$$Rc_0\sin(2\pi nt+\gamma)=E_0\sin 2\pi nt-\frac{Q_0}{C}\cdot\sin(2\pi nt+\alpha) \quad (\delta)$$

Nun ist

$$\frac{Q_0}{C}=ri_0,$$

und darum folgt aus (γ)

$$\alpha=\beta=0. \quad \ldots\ldots (i)$$

Da ferner

$$E_0=Rc_0+ri_0$$

ist, wo E_0 das Maximum der elektromotorischen Kraft bedeutet, so resultiert aus (β) und (i)

$$\gamma=0, \quad \ldots\ldots (ii)$$

und aus (i) und (ii) und (α)

$$2\pi n Q_0\cos 2\pi nt+i_0\sin 2\pi nt=c_0\sin 2\pi nt \quad (a)$$

und aus (i), (ii) und (β)

$$Rc_0\sin 2\pi nt+ri_0\sin 2\pi nt=E_0\sin 2\pi nt. \quad (b)$$

Ferner aus (i), (ii) und (γ)

$$\frac{Q_0}{C}=ri_0. \quad \ldots\ldots (c)$$

Wir haben also

$$Rc_0+ri_0=E_0. \quad \ldots\ldots (d)$$

Weiter mit (a)

$$2\pi n Q_0\cos 2\pi nt=(c_0-i_0)\sin 2\pi nt,$$

und schließlich daraus

$$\operatorname{tg} 2\pi nt=2\pi n\cdot\frac{Q_0}{c_0-i_0}.$$

Es ist augenscheinlich, daß die rechte Seite dieser Gleichung eine Konstante ist. Und ebenso ist es klar, daß die linke Seite mit der Zeit veränderlich ist. Das ist unmöglich. Die Kirchhoffschen Gesetze versagen also in dem eben besprochenen Fall.

4. Ein Hilfsfall: Kapazität und Widerstand hintereinander. Q und E in gleicher Phase.

Ist hier

$$Q=Q_0\cdot\sin 2\pi nt,$$

so haben wir

$$\frac{1}{C}\cdot Q_0\sin 2\pi nt+2\pi nrQ_0\cos 2\pi nt=E_0\sin 2\pi nt.$$

Digitized by Google

Daher ist

$$r = \frac{1}{2\pi n}\left(\frac{E_0}{Q_0} - \frac{1}{C}\right) \operatorname{tg} 2\pi n t.$$

Ist in diesem Fall $r = 0$, so haben wir

$$\frac{E_0}{Q_0} - \frac{1}{C} = 0$$

und darum

$$\frac{1}{C} = \frac{E_0}{Q_0} = \text{const.}$$

Wenn C unendlich groß gemacht wird, indem man die Plattengröße zunehmen läßt oder irgendwie anders, wird r zwischen plus und minus Unendlich veränderlich sein. Sind dagegen r und C beide endlich, muß eins von ihnen oder müssen beide mit der Zeit variieren.

5. Schlußfolgerung.

S. Ray hat kürzlich[1]) die Verwendung von Wechselströmen in Elektrolyten stark kritisiert, weil die Gesetze von Ohm und Kirchhoff für solche Wechselströme versagen und hat gezeigt, daß die verschiedenen „Äquivalenzen", die vorgeschlagen wurden zwischen einem Elektrolytwiderstande und dem Widerstand eines Systems von Kapazitäten und festen Widerständen, zugestandenermaßen falsch sind. In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt, daß die einfachste Verbindung von Kapazität und Widerstand, ob parallel oder hintereinander geschaltet, nicht den beiden Gesetzen genügt. Ebenso ist die Tatsache erwiesen worden, daß solche „Äquivalenzen" uns keine konstanten Werte von C und r geben, sondern daß diese notwendigerweise Funktionen der Zeit sind.

Universität Lucknow (Indien), 26. Dez. 1926.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 90—93 (1929).

(Eingegangen 22. April 1929).

ALLGEMEINE PRINZIPIEN BEI DER BETRACHTUNG VON OXYDATIONS-REDUKTIONSREAKTIONEN UND DIE FRAGE ÜBER DAS WESEN DER CHEMISCHEN BINDUNG. II.

Von *Br. Jirgensons.*

1. Auffindung der Koeffizienten mit Hilfe der Oxydationsstufenzahlen.

Im I. Teil dieser Abhandlung[1]) hat Verfasser gezeigt, daß die gebräuchliche Definition der $\begin{cases}\text{Oxydation}\\ \text{Reduktion}\end{cases}$ als $\begin{cases}\text{Erhöhung}\\ \text{Erniedrigung}\end{cases}$ der positiven Wertigkeit, oder als $\begin{cases}\text{Erniedrigung}\\ \text{Erhöhung}\end{cases}$ der negativen Wertigkeit allgemein anwendbar ist, wenn man die Annahme macht, daß alle Bindungen mehr oder weniger polarer Natur sind. Ferner wurden die Oxydations-Reduktionsvorgänge im Zusammenhange mit den modernen Anschauungen über das Wesen kovalenter, nichtionogener Bindung diskutiert und eine neue Hypothese über das Wesen solcher Bindung vorgeschlagen.

Verfasser wollte besonders den Begriff der Oxydationsstufenzahl hervorheben. Die Oxydationsstufenzahl wurde definiert als die mit entgegengesetztem Vorzeichen genommene algebraische Summe der positiven und negativen Wertigkeiten der Atome, die sich mit dem zur Oxydation resp. Reduktion befähigtem Atom (oder der Gruppe) verbinden. Z. B. in $H_2C_2O_4$ kann der Komplex C_2 oxydiert oder reduziert werden; die Oxydationsstufenzahl des C_2 wird hier so berechnet:

$$\begin{array}{rr} 2\,H = -2 & \\ 4\,O = +8, & \text{oder} \\ \hline +6 & \end{array} \qquad \begin{array}{rr} 2\,H = +2 & \\ 4\,O = -8 & \\ \hline -6 & \end{array}$$

wobei mit entgegengesetzten Vorzeichen $+6$ erhalten wird. Ebenso kann z. B. für C_2 in C_2H_5OH die Oxydationsstufenzahl zu -4 berechnet werden.

Besonders wichtig scheinen diese Annahmen bei den komplizierten Oxydations-Reduktionsreaktionen mit organischen und anorganischen sowie Komplexverbindungen zu sein, wo mit Hilfe der Oxydationsstufenzahlen die Koeffizienten sehr leicht zu finden sind. An den folgenden Beispielen soll das nun gezeigt werden:

1. Beispiel:

$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + CO_2$$

Hier müssen wir die Oxydationsstufen des Mn und Komplexes C_2 ins Auge fassen. Die Oxydationsstufenzahl des Mn in $KMnO_4$ ist $+7$, des C_2 in $H_2C_2O_4$ aber $+6$. $Mn^{(+7)}$ geht in $Mn^{(+2)}$ über, $C_2^{(+6)}$ dagegen in $2\,C^{(+4)}$ also in $C_2^{(+8)}$. Eine Molekel $KMnO_4$ kann also 2,5 Molekel $H_2C_2O_4$ oxydieren, oder auf $2\,KMnO_4$ gehen also $5\,H_2C_2O_4$:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,H_2O + 10\,CO_2.$$

2. Beispiel:

$$K_2Cr_2O_7 + C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + CH_3COOH + H_2O.$$

Der Komplex Cr_2 in $K_2Cr_2O_7$ hat die Oxydationsstufenzahl $+12$, in $Cr_2(SO_4)_3$ aber $+6$. C_2 in C_2H_5OH hat die Oxydationsstufenzahl -4, in CH_3COOH aber 0. Jede Alkoholmolekel braucht also $+4$ Wertigkeiten. Ein Mol $K_2Cr_2O_7$ wird

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 352 (1929).

Digitized by Google

also 1,5 Mol C_2H_5OH oxydieren, oder — auf 2 $K_2Cr_2O_7$ werden 3 C_2H_5OH gehen, also:

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 3\,C_2H_5OH + 8\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CH_3COOH + 8\,H_2O.$$

3. Beispiel:

$$C_2H_5OH + J + K_2CO_3 \rightarrow CHJ_3 + HCOOK + KJ + CO_2 + H_2O.$$

Wieviel J braucht man zur Oxydation von 1 Mol C_2H_5OH?

In C_2H_5OH hat C_2 die Oxydationsstufenzahl — 4. Die Produkte der Oxydation sind CHJ_3 und HCOOK. C in CHJ_3 hat die Oxydationsstufenzahl + 2, in HCOOK auch + 2. Der Komplex C_2 wird also von — 4 zu + 4 oxydiert, wofür 8 J-Atome nötig sind. Also:

$$C_2H_5OH + 4\,J_2 + 3\,K_2CO_3 = CHJ_3 + H.COOK + 5\,KJ + 3\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

4. Beispiel:

$$K_2[Ni(CN)_4] + Br + NaOH \rightarrow Ni(OH_3) + CNBr + KBr + NaBr.$$

Wieviel Br braucht man zur Oxydation von 1 Mol $K_2[Ni(CN)_4]$?

In $K_2[Ni(CN)_4]$ wird die Gruppe $Ni(CN)_4$ oxydiert, die mit 2 K verbunden ist, also die Oxydationsstufenzahl — 2 besitzt. Es entstehen 1 Mol $Ni(OH)_3$, wo Ni + 3 ist, und 4 CNBr, wo die vier CN-Gruppen zusammen die Oxydstufenzahl + 4 haben. Der Komplex $Ni(CN)_4$ wird also von — 2 zu + 3 + 4 = + 7 übergeführt, wofür 9 Br nötig sind, also:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 9\,Br + 3\,NaOH = Ni(OH)_3 + 2\,KBr + 3\,NaBr + 4\,CNBr.$$

Dabei ist es gar nicht nötig, auf die Struktur der Verbindungen einzugehen, wobei auch die Frage nach der eigentlichen chemischen Wertigkeit in manchen Fällen nicht wichtig ist. Bei der Hervorhebung der Strukturfrage stößt man oft auf formale Schwierigkeiten. Nehmen wir z. B. die Reaktion: $BaO + O = BaO_2$. In BaO ist Ba positiv zweiwertig. Aber auch in BaO_2 ist das Ba-Atom nur positiv zweiwertig, denn BaO_2 hat eine Peroxydstruktur $Ba\langle{}^{O}_{O}$. Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit ist nur so zu finden, daß man anstatt der tatsächlichen Wertigkeiten den Begriff der Oxydationsstufenzahl benutzt, also

$$\begin{matrix} BaO & + & O & = & BaO_2 \\ +2 & & +2 & & +4 \end{matrix},$$

wobei nicht gesagt wird, daß Ba in BaO_2 positiv vierwertig ist, sondern daß es hier die Oxydationsstufe + 4 hat. In ähnlicher Weise bekommen wir für das Cr-Atom in H_3CrO_8 die Oxydationsstufenzahl + 13, wobei ein Mol H_3CrO_8 sich zu $Cr^{\cdots}$ reduziert und dabei 10 positive Wertigkeiten geben kann. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß Cr in H_3CrO_8 positiv 13-wertig ist.

Man muß noch hervorheben, daß die Oxydationsstufenzahlen in einigen Fällen von der Reaktion abhängig sind. Wirkt z. B. H_2O_2 als Oxydationsmittel, so müssen wir als den inneren, sich reduzierenden Komplex H_2O annehmen, der mit einem O verbunden ist, also die Oxydationsstufe + 2 besitzt. Wirkt aber H_2O_2 als Reduktionsmittel, so muß man hier als den sich oxydierenden Komplex O_2 ansehen, der mit 2 H verbunden ist, also die Oxydationsstufe — 2 hat.

2. Eine allgemein anwendbare Definition der Oxydation-Reduktion.

Aus dem Obengesagten ist zu ersehen, daß die Definition der Oxydation-Reduktion durch den Wechsel der positiven resp. negativen Wertigkeit in seinem Wesen wohl allgemeingültig ist, wenn man 1. den Unterschied zwischen den mehr elektropositiven und mehr elektronegativen Atomen ins Auge faßt und 2. den Begriff der Oxydationsstufenzahl des sich oxydierenden oder reduzierenden Atoms oder Gruppe braucht. Dabei wird aber die Frage nach der Struktur und in einigen Fällen auch nach der chemischen Wertigkeit ganz zur Seite gestellt (denn die Oxydationsstufenzahl hängt von der Struktur nicht ab).

Es scheint somit zweckmäßiger zu sein, die Oxydation-Reduktion durch den Begriff der Oxydationsstufenzahl zu definieren, und zwar in der folgenden Weise:

$$\left.\begin{matrix}\text{Oxydation}\\ \text{Reduktion}\end{matrix}\right\}\text{ist die }\left\{\begin{matrix}\text{Erhöhung}\\ \text{Erniedrigung}\end{matrix}\right.\text{ der positiven, resp. }\left\{\begin{matrix}\text{Erniedrigung}\\ \text{Erhöhung}\end{matrix}\right.\text{ der negativen Oxydationstufenzahl.}$$

3. Die Frage über das Wesen der kovalenten Bindung.

Der Übergang $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nennen wir Oxydation, wobei wir wissen, daß bei diesem Übergange das $Fe^{\cdot\cdot}$ ein Elektron abgibt. Die Reaktion kann sich z. B. so vollziehen:

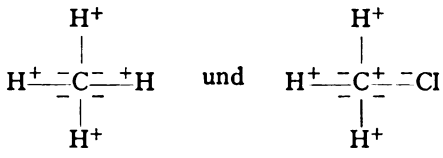
$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

In ganz ähnlicher Weise müssen wir auch die Reaktion $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$ den Oxydations-Reduktionsreaktionen zuzählen. Die Oxydationsstufenzahl des C in CH_4 ist — 4. Das C-Atom ist hier mit 4 einwertigen elektropositiven Atomen verbunden, hat also die Tendenz, die 4 Elektronen der 4 H-Atome, die relativ locker an die H-Kerne gebunden sind, zu binden. Da aber Cl stärker elektronegativ als C ist, so wird jedes Cl einen Elektron binden. Es entsteht CH_3Cl und HCl. Vom C-Atom haben sich 2 Elektronen entfernt und den beiden Cl-Atomen genähert. Die Oxydationsstufe des C-Atoms ist von — 4 auf — 2 erhöht. Wir müssen also den Schluß ziehen, daß das C-Atom

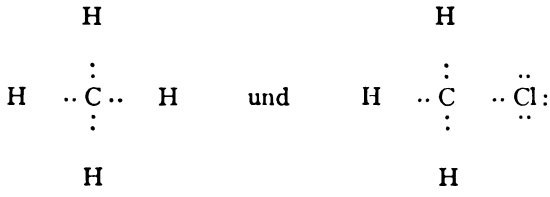
Digitized by Google

in CH_3Cl 2 Elektronen weniger in seiner Nähe hat, als in CH_4.

Im Falle rein heteropolarer Verbindungen, wo eine vollständige Übertragung der Valenzelektronen stattfindet, lassen sich nun die Vorgänge leicht deuten. Anders ist es dagegen bei den „nichtpolaren" Verbindungen. Die hier entstehenden Widersprüche mit der Oktett-Theorie (besonders der Oktett-Theorie bewegter Elektronen) wurde schon im I. Teil erörtert. Dort hat Verfasser auch eine Hypothese vorgeschlagen, nach der bei jeder kovalenten Atombindung nur die Elektronen der mehr elektropositiven Atome direkt teilnehmen, indem diese Elektronen beide Kerne der sich verbindenden Atome umlaufen. Die Zahl solcher Elektronen muß gleich sein der chemischen Valenzzahl. Um das C in CH_4 bewegen sich also 4 seiner eigenen und 4 Valenzelektronen der 4 H-Atome, wobei 4 von diesen Elektronen die C- sowie H-Kerne umlaufen. Um C in CH_3Cl bewegen sich aber außer 4 seiner eigenen nur 3 fremde Elektronen; das eine von den 4 C-Elektronen umkreist dabei auch das Cl-Atom. C in CH_3Cl wird also nur von 7 Valenzelektronen umkreist, wobei eines von diesen größere Tendenz zum Cl- als zum C-Atom hat. Wir können also schreiben:



Da das Cl-Atom einen mehr elektronegativen Charakter hat als C, so ist es verständlich, daß Cl das Valenzelektron eine längere Zeit zurückhalten wird, als das C-Atom. Ebenso werden die C und H verbindenden Elektronen eine längere Zeit bei C verweilen. Die Bahnen müssen unsymmetrisch sein. Wir müssen also von der Durchschnittslage der Valenzelektronen sprechen. Die Durchschnittslagen der Valenzelektronen in CH_4 und CH_3Cl werden dann folgende sein:



Es ist ohne weiteres klar, daß diese Vorstellungen mit der Oktett-Theorie sehr wenig gemeinsames haben. Nach dieser Theorie wird jede nichtpolare Bindung von einem der mehreren Elektronenpaaren realisiert, wobei jedes Paar von den Valenzelektronen beider sich verbindenden Atome gebildet wird. Um jedes Atom (außer H, He und einige andere) müssen sich immer 8 Elektronen bewegen. Vom Standpunkt der Oktett-Theorie werden nun die nichtionogenen Bindungen meistens als vollständig homöopolare betrachtet, was nun aber in Widerspruch mit vielen Tatsachen steht. Die C-Cl-Bindung kann man nun nach der Oktett-Theorie bewegter Elektronen durch folgende Zustandsbilder darstellen:

1. a) C : Cl b) C · Cl c) ·C Cl·

oder 2. a) C Cl: b) C : Cl c) :C Cl

In Reihe (1) ist die Bindung immer homöopolar; wir haben hier nirgendwo ein bestimmt negatives Cl. In Reihe (2) kann es wohl vorkommen, daß das Cl 8 Elektronen besitzt, also negativ ist; außerdem müssen aber in diesem Falle auch solche Zustände sein, wo Cl nur 6 Elektronen hat, also positiv ist, was aber durchaus unmöglich ist.

Tatsächlich liegen aber auch hier Möglichkeiten vor, die die mehr elektropositiven von den mehr elektronegativen Atomen unterscheiden. Und zwar kann man annehmen, daß Cl die Elektronen eine viel längere Zeit zurückhält als C, d. h. daß die Bahnen, auf denen sich die Elektronen bewegen, unsymmetrisch sind. Solche Annahmen macht nun K. Højendahl[1]). Die C-Cl-Bindung kann man dann durch folgende Zustandsbilder darstellen:

1. ·C Cl· 3. C · Cl
2. C · Cl 4. ·C Cl·

In dieser Modifikation hat nun die Oktett-Theorie viel Gemeinsames mit der vom Verfasser vorgeschlagenen Hypothese. Und zwar befindet sich von den 2 Bindungselektronen eines immer in der Nähe von Cl, das andere aber entweder bei C oder in einer mittleren Lage zwischen C und Cl. Bei solcher Auffassung der kovalenten Bindung kann man aber kaum mehr von einer Oktett-Theorie sprechen. Es sind ja keine Oktetts mehr vorhanden. Z. B. in CCl_4 sind nur Zustände denkbar, wo sich in der Nähe von C höchstens 4 Valenzelektronen bewegen.

Da nun aber das Cl-Atom einen mehr elektronegativen Charakter als das C-Atom hat, so ist es nicht nötig, die Annahme zu machen, daß es auch eines von seinen 7 Valenzelektronen dem C abtrete. Viel natürlicher und der Wirklichkeit mehr entsprechend ist die Annahme, daß nur die mehr elektropositiven Atome ihre Velenzelektronen abgeben können.

Das Grundprinzip der Oktett-Theorie, d. h. daß jedes Atom von 8 Valenzelektronen umgeben sein soll, führt sehr häufig zu Schwierigkeiten und sehr gezwungenen Annahmen. In sehr vielen Fällen muß man sich wohl denken, daß eine Tendenz zur Ausbildung edelgasähnlicher Valenzelektronenhüllen von 8 Elektronen stattfindet. Es ist zweifellos, daß eine solche Tendenz z. B. die O, Na, K, Ca, Cl u. a. haben, wobei diese Atome die Valenz-

[1]) Journ. Chem. Soc. 125, 1381 (1924).

Digitized by Google

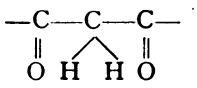
elektronen ab- oder aufzunehmen versuchen. Wir haben aber keinen Grund zur Verallgemeinerung dieser Regel. In der Tat sind ja ebenso viele Beispiele bekannt, wo solch eine Tendenz zur Bildung der 8-Konfigurationen nicht stattfindet. Viele einfache Verbindungen, wie z. B. NO, NO_2, C_2H_2, B_2H_6, PCl_5 usw. kann die Oktett-Theorie nicht deuten, oder die Deutung ist mit sehr gezwungenen Annahmen verbunden. Es ist auch nicht verständlich, warum in sehr vielen Fällen die Oktetts nicht entstehen, warum z. B. das Mn-Atom mit seinen 7 Valenzelektronen keine Tendenz zur Auffüllung der äußeren Elektronenhülle bis 8 hat. Es existiert kein MnH. J. Langmuir[1]) versucht diese Unmöglichkeit dadurch zu erklären, daß die große Zahl der Mn-Elektronen einem weiteren Anbau von Elektronen entgegenwirkt. Daher kann es verständlich sein, daß Mn mit seinen 25 Elektronen zu solchem Anbau weniger geeignet ist, als z. B. Cl mit 17 Elektronen. Ganz unverständlich sind dann aber die Tatsachen, daß Br mit 35 und J mit 53 Elektronen wohl noch ein Elektron zu binden imstande sind.

4. Tatsachen, die man mit der relativen Polarität der kovalenten Bindungen leicht erklären kann.

Es wurde gezeigt, daß vom Standpunkt der Oktett-Theorie die relative Polarität der Komponenten in kovalenten, nichtionogenen Bindungen schwer verständlich ist. Dabei sind Annahmen nötig, die zu Schlüssen führen, die mit den Grundprinzipien der Oktett-Theorie wenig Gemeinsames haben. Es sind nun aber viele Tatsachen bekannt, die mehr oder weniger direkt solche Polarität beweisen. Alle organischen Stoffe mit nicht äußerst symmetrisch gebauten Molekeln besitzen meßbare Dipolmomente. C_6H_6 hat ein sehr kleines (nach einigen Angaben sogar unmeßbar kleines) Moment. Wenn ein H durch die NO_2-Gruppe substituiert wird, so wird das Moment sehr stark erhöht, denn diese Gruppe hat 2 stark elektronegative O-Atome. Durch Einführung einer zweiten NO_2-Gruppe in Ortho-Stellung wird das Moment noch beträchtlich größer; das symmetrische p-Dinitrobenzol aber hat ein unmeßbar kleines Moment. Ebenso wird das Moment der Kohlenwasserstoffe durch Substitution mit Halogenen, mit der OH-Gruppe und mit anderen polaren Gruppen beträchtlich erhöht. In der letzten Zeit ausgeführte Untersuchungen an aliphatischen Ketonen haben gezeigt, daß die Dipolmomente der Ketone von der Länge der C-Kette nicht abhängen; die Dipolmomente der Ketone sind also nur von dem polaren Charakter der CO-Gruppe bestimmt[2]).

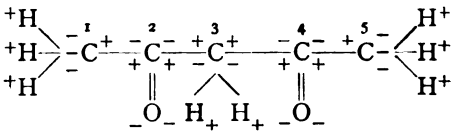
Mehr indirekte Beweise für die Polarität der kovalenten Bindungen bieten nun viele Tatsachen aus der organischen Chemie[1]). Die verschiedene Beweglichkeit der Atome und Gruppen, Substitutionsvorgänge, Dissoziationserscheinungen usw. sind am leichtesten nur mit Hilfe der Vorstellungen über den verschieden polaren Charakter der Bindungen zu deuten. Einige Beispiele seien hier angeführt.

a) Beweglichkeit der H-Atome. Umlagerungserscheinungen. Wir wissen, daß die H-Atome in organischen Verbindungen besonders beweglich in den Fällen sind, wenn sich in der Nähe mehrere O-Atome befinden, z. B. wo die Gruppierung



existiert. Eine solche Gruppierung haben wir z. B. in Malonsäure, Acetessigester und in den β-Diketonen. In allen diesen Verbindungen sind die zwischen den beiden CO-Gruppen eingeschlossenen H-Atome sehr beweglich. Diese Beweglichkeit ist nun am leichtesten durch die Wirkung des elektronegativen Sauerstoffs zu deuten. Besonders vom Standpunkt der vom Verfasser vorgeschlagenen Hypothese über das Wesen kovalenter Bindung ist leicht zn ersehen, daß es Zustände gibt, wo das O-Atom in seiner Nähe eins oder zwei fremde Elektronen hält, also negativ ist; aus ganz demselben Grunde können die unweit davon liegenden H-Atome positiv sein. Es kommt nun eine starke gegenseitige Beeinflussung zustande, d. h. die H-Atome können gelockert werden.

Man kann aber nur fragen: Warum wirken gerade auf die mittleren H-Atome die O-Atome so lockend? Warum werden nicht auch die anderen danebenstehenden H-Atome stark beeinflußt? Diese Fragen lassen sich sehr leicht mit Hilfe der Vorstellungen über die sogenannte induzierte Polarität beantworten. Z. B. den Acetylaceton müssen wir in der folgenden Weise schreiben:



Durch den stark elektronegativen O werden C_3 und C_4 stark positiv, versuchen daher die Elektronen der C_1 und C_3 sowie C_5 längere Zeit zurückzuhalten. Diese Kohlenstoffatome werden daher in Beziehung zu C_2 und C_4 positiv. C_1 und C_5 sind nun aber mit 3 H-Atomen verbunden und sind deshalb mehr negativer als C_3. Der letztere wird also die H-Elektronen eine längere Zeit festhalten als C_1 und C_5, d. h. die C-H-Bindungen in den CH_3-Gruppen werden nicht so polar sein, wie in der mittleren CH_2-Gruppe. Die mittleren H-Atome werden deshalb auch mit dem O-Atom stärker reagieren, als die H-Atome

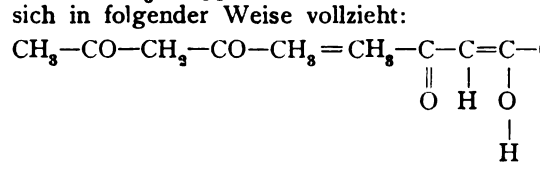
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 877 (1919).

[2]) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 2, 39 (1929); P. Walden und O. Werner, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B 2, 10 (1929); Wo. Ostwald, Koll.-Ztschr. 45, 56 (1928).

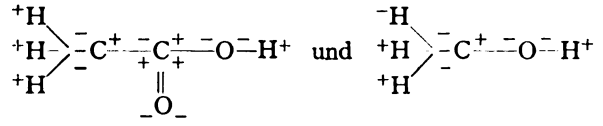
[1]) Siehe z. B. F. Ephraim, Chemische Valenz und Bindungslehre, 1928, Kap. 8.

Digitized by Google

von den CH_3-Gruppen, wobei auch die Enolisierung sich in folgender Weise vollzieht:



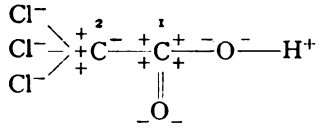
b) Die Dissoziationsvorgänge. Die Dissoziationsvorgänge kann man am leichtesten auch nur vom Standpunkt der polaren Auffassung der Atombindungen erklären. Nehmen wir z. B. CH_3COOH und CH_3OH. Die Molekeln müssen in der folgenden Weise aufgebaut werden:



Die OH-Gruppe in Essigsäure ist mit einem stark positiven C verbunden. Ein solches stark positive C-Atom wird seine Valenzelektronen verhältnismäßig stark festhalten und das Bindungselektron dem O der OH-Gruppe nicht so leicht abgeben. Die Bindung C—O wird also nicht eine stark polare sein. Deshalb wird auch der O der Hydroxylgruppe eine sehr starke Tendenz zur vollständigen, ionogenen Bindung des O-H-Bindungselektrons haben. In CH_3OH und anderen Alkoholen ist die OH-Gruppe dagegen mit einem negativen C verbunden. Deshalb ist auch die C—O-Bindung hier mehr polar, als in Säuren. In CH_3OH kann das Sauerstoffatom das C-Valenzelektron eine relativ längere Zeit in seiner Nähe festhalten, und demgemäß besteht auch nicht eine so große Neigung zur vollständigen Bindung des H-Elektrons.

Die gleichen Verhältnisse liegen bei anorganischen Säuren und Basen vor. H_2SO_4 ist stärker dissoziiert als H_2SO_3 deshalb, weil im ersten Falle S stärker positiv ist als im letzten. Die OH-Gruppen in H_2SO_4 werden von S also unpolarer gebunden, als im H_2SO_3. Im ersten Falle wird also der Sauerstoff der OH-Gruppe eine größere Tendenz zur vollständigen Bindung des H-Elektrons haben als in H_2SO_3. Es ist ja eine allgemein bekannte Tatsache, daß die Säuren (mit einigen Ausnahmen) um so stärker sind, je höher die positive Wertigkeit des Zentralatoms ist. Diese Regel ist nun auf Grund des Obengesagten leicht verständlich.

Leicht verständlich ist dann auch der Einfluß von elektronegativen Substituenten auf die Stärke organischer Säuren. Ersetzt man z. B. die drei H-Atome der CH_3-Gruppe in Essigsäure durch Cl, so haben wir das folgende Bild:



Durch die Cl-Atome wird nun der C_2 stark positiv, versucht also das Valenzelektron von dem Kohlenstoffatom längere Zeit festzuhalten; C_1 wird also noch stärker positiv, als in Essigsäure; die C-O-Bindung wird deshalb noch mehr unpolar, wobei der Sauerstoff der OH-Gruppe noch größere Tendenz zum H-Bindungselektron haben wird. Deshalb ist auch $CCl_3.COOH$ stärker dissoziiert als CH_3COOH.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, wie man mit Hilfe der Oxydationsstufenzahlen die Koeffizienten für die Oxydations-Reduktionsreaktionen mit anorganischer, organischer sowie Komplexverbindungen leicht aufsuchen kann.

2. Eine neue, allgemeingültige Definition der Oxydation-Reduktion wurde vorgeschlagen.

3. Das Wesen der Oxydation-Reduktion und der relativen Polarität vom Standpunkt der vom Verfasser vorgeschlagenen Hypothese und der Oktett-Theorie wurde diskutiert.

4. Die Beweglichkeit der H-Atome in organischen Verbindungen sowie die Dissoziationsvorgänge wurden vom Standpunkt der Hypothese des Verfassers gedeutet.

Riga, Chemisches Institut. der Universität, den 4. April 1929.

(Eingegangen 8. April 1929.)

ALLGEMEINE PRINZIPIEN BEI DER BETRACHTUNG VON OXYDATIONS-REDUKTIONSREAKTIONEN UND DIE FRAGE NACH DEM WESEN DER CHEMISCHEN BINDUNG. III.

Von *Br. Jirgensons.*

Vor kurzem hatte Verfasser eine Hypothese über das Wesen der kovalenten Bindung vorgeschlagen, die man kurz in folgender Weise formulieren kann:

1. Bei jeder kovalenten Bindung zwischen einem mehr elektropositiven und mehr elektronegativen Atom sind nur die Elektronen des mehr elektropositiven Atoms direkt beteiligt, wobei die Elektronen beide Kerne der sich verbindenden Atome umlaufen.

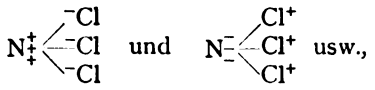
2. Die Zahl der bei der Bindung direkt beteiligten Elektronen ist gleich der chemischen Valenzzahl.

Verbindet sich z. B. C mit H zu CH_4, so wird die Bindung nur durch die vier Valenzelektronen der 4 H-Atome verwirklicht, da H mehr elektropositiv als C ist. Ebenso werden in NCl_3 und PCl_3 die Bindungen durch die Valenzelektronen des N und P realisiert, da Cl elektronegativer als diese ist. Verbinden sich zwei ungleiche Atome, so kann

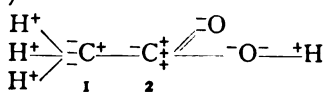
Digitized by Google

man immer entscheiden, welches von ihnen elektropositiver ist. Da die elektropositiveren Atome ihre Valenzelektronen leichter abgeben als die elektronegativen, so ist es auch sehr wahrscheinlich, daß die Elektronenabgabe und -aufnahme nur in einer ganz bestimmten Richtung sich vollziehen kann. Dieses Prinzip könnte man als Prinzip der bestimmten relativen Polarität bezeichnen.

Nach diesem Prinzip ist nun die Möglichkeit der „Elektromere", z. B.



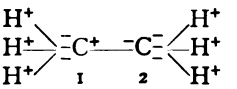
vollständig ausgeschlossen. Nur die erste Formel kann richtig sein. Abgabe und Aufnahme der Elektronen in verschiedener Richtung kann nur im Falle der Verbindung gleicher Atome zustande kommen (O_2, Cl_2 u. a.). Nichtpolare Bindung wird dann eine solche sein, wo von jedem Atom die gleiche Zahl der Valenzelektronen in der Richtung zu dem anderen sich bewegt, wobei auch die Bahnen symmetrisch sein müssen, z. B. $Cl^{\pm}=\mp Cl$. Die Bindung zwischen gleichen Atomen kann aber auch polar sein, z. B. muß man sich den Aufbau der Essigsäure so denken (s. auch II. Teil dieser Abh.):



Da das C_2 mit zwei Sauerstoffatomen verbunden ist, so werden die Valenzelektronen in der Richtung zu O gezogen, wobei dieses C nun stark positiv wird und Elektronen von C_1 anzieht.

Da nun die echt elektronegativen Atome eine starke Tendenz zu vollständiger Bindung der Valenzelektronen haben, die echt elektropositiven dagegen keine solche Neigung haben, so muß man annehmen, daß in allen Fällen die Bahnen unsymmetrisch sein müssen. Das Valenzelektron wird immer in der Nähe des mehr elektronegativen Atoms eine längere Zeit sich befinden, als in der Nähe des mehr elektropositiven. Verbinden sich aber zwei gleiche Atome, z. B. C—C in CH_3COOH, so wird das Bindungselektron bei demjenigen C länger verweilen, das mehr positiviert ist. Die von den echt elektronegativen Atomen positivierten C-Atome werden also im Sinne der Elektronenbindungs- resp. Abtrennungstendenz mehr elektronegativ. In C-Ketten besteht also die Tendenz zum Ausgleich der Ladungsunterschiede, denn C ist ein im $\pm$-Sinne amphoteres Element.

Es ist nun zu ersehen, daß von diesem Standpunkt aus verschiedene Grade der Polarität denkbar sind, was man auch in der Tat zur Klärung vieler Tatsachen annehmen muß. Sehr nichtpolar müssen die C—C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen sein. Die Polarität z. B. zwischen den beiden C-Atomen im C_2H_6 ist nur insofern vorhanden, als um C_1 7, um C_2 dagegen 8 Valenzelektronen sich bewegen. Man kann aber die Polarität noch mehr vermindert denken, wenn man die Annahme macht, daß das Valenzelektron bei



C_1 eine längere Zeit verweilt, als bei C_2, d. h. daß die Bahn auch hier etwas unsymmetrisch ist. Die Unsymmetrie kann also nicht nur als Folge der starken Polarität, sondern auch als Folge der sehr großen Nichtpolarität sein.

Die Oxydationsstufen der einzelnen Atome in einem Komplex, das oxydiert oder reduziert werden kann. Erweiterung der Begriffe „Oxydation" und „Reduktion".

In den ersten zwei Mitteilungen hat Verfasser zeigen wollen, daß mit Hilfe einiger Annahmen die gebräuchliche Definition der Oxydation-Reduktion allgemein anwendbar ist. Ferner wurde gezeigt wie mit Hilfe des Begriffes der „Oxydationsstufenzahl" die Koeffizienten leicht aufzusuchen sind. Sind in einem Molekül mehrere Atome, die ihre Oxydationsstufe wechseln können, so wurde die Oxydationsstufenzahl des ganzen Atomkomplexes genommen, wobei wir die Oxydationsstufen und Koeffizienten ganz unabhängig von der Struktur berechnen konnten. Eine solche Betrachtungsweise hat nun einen praktischen Vorteil. In theoretischem Sinne dagegen ist hier noch eine weitere Aufklärung nötig.

Im Sinne der oben angeführten theoretischen Vorstellungen ist es nun immer möglich, in einem Komplex, der sich oxydiert oder reduziert, die Oxydationsstufe der einzelnen Atome zu bestimmen, wenn nur die Struktur des Komplexes bekannt ist. Einige Beispiele wurden schon früher angeführt; die folgenden sollen das Bild noch mehr vervollständigen:

1. HCN. Das Molekül muß in folgender Weise aufgebaut sein: $H^{+}-C^{\ddagger}\equiv N$, da N in Beziehung zu C mehr elektronegativ sein muß. In dem Komplex $-C\equiv N$ hat also C die Oxydationsstufe $+2$ und N -3, der ganze Komplex -1. Die Kriterien zur Bestimmung der Elektropositivität und Elektronegativität der einzelnen Atome hat schon vor 25 Jahren R. Abegg[1]) gegeben. Das eine von den Hauptkriterien ist die Hydrolyse der Verbindungen. KCN kann in wäßriger Lösung in folgender Weise zerfallen: $KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3$. Es ist zu ersehen, daß C in HCOOK die Oxydationsstufe $+2$ hat, N in NH_3 aber -3. Wenn wir aber die Oxydationsstufenzahl des ganzen Komplexes $-CN$ ins Auge fassen, so muß als Folge des Zerfalls wohl ein Wechsel der Oxydationsstufenzahl stattfinden. Solche und ähnliche Reaktionen wurden als intramolekuläre Oxydations-Reduktionsreaktionen bezeichet. Betrachtet man

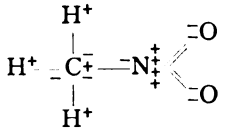
[1]) R. Abegg, Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 330 (1904).

Digitized by Google

aber die Oxydationsstufen der einzelnen Atome, so sind diese Reaktionen keine Oxydations-Reduktionsreaktionen.

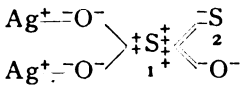
In Wirklichkeit ist die Frage aber nicht so einfach. Vom Standpunkt der praktischen Definition als Wertigkeits- oder Oxydationsstufenwechsel kann man wohl von einer Oxydation-Reduktion nur dann sprechen, wenn ein solcher Wechsel stattgefunden hat. In theoretischer Hinsicht scheint es aber zweckmäßig zu sein, den Begriff der Oxydation-Reduktion zu erweitern. Und zwar, als Oxydation könnte man einen Vorgang bezeichnen, wo die Durchschnittsentfernung des Valenzelektronen von dem betrachteten Atom vergrößert wird, als Reduktion, wo das Gegenteil der Fall ist. Es ist nun möglich, daß die Bindung C≡N mehr unpolar als die Bindung C=O ist, d. h. daß die Durchschnittsentfernung der Bindungselektronen vom C-Atom im ersten Falle kleiner ist als im zweiten. Ebenso ist es möglich, daß die Durchschnittslage der Valenzelektronen in NH_3 näher zum N ist, als im C≡N. In solchem Sinne sind die intramolekularen Oxydations-Reduktionsreaktionen auch tatsächlich solche.

2. $CH_3.NO_2$. Das Molekül des Nitrometans muß in der untenangeführten Weise aufgebaut



werden. Die Oxydationsstufe des C ist also — 2, des N aber + 3. Wenn wir nun die Reaktion $CH_3J + AgNO_2 = CH_3NO_2 + AgJ$ betrachten, so sehen wir, daß auch hier die einzelnen Atome ihre Oxydationsstufen nicht gewechselt haben. In solchem Sinne bestätigt die Gewinnungsreaktion die angeführte Polarformel. Wenn man nun die Oxydationsstufen der einzelnen Atome ins Auge faßt, so ist die Reaktion (vom Standpunkt der praktischen Definition) keine Oxydations-Reduktionsreaktion. In der Tat kann aber auch hier die C—N-Bindung mit der C—J-Bindung nicht vollständig identisch sein, d. h. man kann auch in diesem Falle von einer intramolekularen Oxydation-Reduktion sprechen.

3. $Ag_2S_2O_3$. Das Molekül dieser Verbindung muß in der folgenden Weise aufgebaut werden.



Das eine S-Atom hat also die Oxydationsstufe + 6, das andere — 2, der ganze Komplex S_2 also + 4. Die Reaktion $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$ ist vom Standpunkt der praktischen Definition (wenn man die Oxydationsstufen der einzelnen Atome ins Auge faßt) keine Oxydations-Reduktionsreaktion. Anderseits ist es aber zweifellos, daß die Bindung S=S unpolarer sein muß, als die Bindung Ag—S. In diesem Sinne können wir schließen, daß S_1 intramolekulär oxydiert, S_2 (S=) dagegen reduziert ist.

4. NaH. Da Na mehr elektropositiv als H ist, so muß das Molekül in der folgenden Weise aufgebaut sein $Na^+—H^-$. Daß H in diesem Falle tatsächlich negativ ist, ist jetzt durch die Elektrolyse der Hydride direkt bewiesen. Nun entsteht unter Einwirkung von HCl auf NaH Wasserstoff und NaCl ($NaH + HCl = H_2 + NaCl$). In NaH hat H die Oxydationsstufe — 1, in HCl aber + 1. In H_2 sind es aber nichts mehr als zwei gleiche Atome; deshalb haben wir auch keinen Grund zur Annahme, daß die Bindung hier polar sei. Von diesem Standpunkt aus betrachtet ist also auch diese Reaktion eine intramolekulare Oxydations-Reduktionsreaktion, wobei das H von NaH oxydiert, das H von HCl dagegen reduziert wird.

Im Zusammenhange mit dem Obengesagten steht auch die Frage über die Oxydationsstufen der freien Elemente. Aus praktischen Gründen ist es zweckmäßig, die Oxydationsstufen der freien Elemente an der linken Seite der Gleichung gleich ihrer Valenzzahl zu setzen, wobei die Oxydationsmittel positive, die Reduktionsmittel dagegen negative Werte liefern. Das ist theoretisch so zu verstehen, daß die elektronegativen Atome die Elektronen zu binden, die elektropositiven dagegen die Elektronen abzugeben imstande sind. In der Tat kann man diese Regel nicht allgemein durchführen. In den Fällen, wo die freien Elemente nicht als echt elektropositive oder echt elektronegative reagieren, und auch dort, wo eine intramolekulare Oxydation-Reduktion stattfindet, muß man die Oxydationsstufen der freien Elemente an der linken Seite der Gleichung gleich Null setzen. Z. B. $Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl$. Diese Reaktion ist eine echte intramolekulare Oxydations-Reduktionsreaktion. Die Oxydationsstufe des Cl an der linken Seite der Gleichung muß man gleich Null setzen, in HOCl hat Cl die Oxydationsstufe + 1 in HCl — 1. Die Cl_2-Moleküle müssen aber unpolar aufgebaut sein.

Man könnte fragen, ob es nicht richtiger und zweckmäßiger wäre, überall die Oxydationsstufen der freien Elemente gleich Null zu setzen. In vielen Fällen ist solch eine Betrachtung wohl möglich, insbesondere dort, wo die freien Oxydations- resp. Reduktionsmittel nicht mit dem oxydierten resp. reduzierten Atom (oder Gruppe), sondern mit einem anderen Atom sich verbinden. Z. B. die Reaktion $Fe(OH)_2 + Br + KOH = Fe(OH)_3 + KBr$ kann man in zweifacher Art betrachten:

$$\underset{+2}{Fe(OH)_2} + \underset{+1}{Br} + KOH = \underset{+3}{Fe(OH)_3} + \underset{0}{\underbrace{KBr}}$$

Digitized by Google

oder

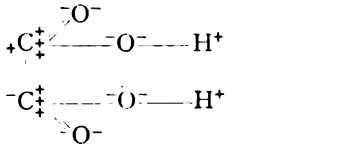
$$Fe(OH)_2 + Br + KOH = Fe(OH)_3 + KBr$$
$$+2 \qquad 0 \qquad +3 \qquad -1.$$

Besonders die Umkehrbarkeit vieler solcher Reaktionen spricht für die zweite Betrachtungsweise. Dagegen sind aber auch viele Fälle bekannt, wo die zweite Betrachtungsweise zu formalen Schwierigkeiten führt (z. B. die Reaktion $BaO + O = BaO_2$). Es ist auch leicht zu ersehen, daß die Koeffizienten in vielen Fällen leichter zu finden sind, wenn man die Oxydationsstufen der freien Elemente an der linken Seite der Gleichung gleich ihrer Valenz setzt.

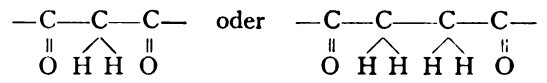
Die induzierte Polarität und die gegenseitige Einwirkung nichtverbundener Atome.

Wir müssen schließen, daß die Bindung zwischen einem C und einem H um so polarer wird, je mehr das C-Atom von elektronegativen Atomen positiviert wird. In solchem Falle wird das C das C—H-Bindungselektron eine relativ sehr lange Zeit festhalten, wobei schließlich auch H-Ionen entstehen können. Solche H-Atome werden sich ähnlichwie in Säuren verhalten. Eine vollständige Abtrennung der H-Ionen muß sich aber nur in seltenen Fällen verwirklichen, da das C-Atom kein bestimmt elektronegatives ist. Die Verbindung HCN ist deshalb auch eine sehr schwache Säure. In der Carboxylgruppe, wo die OH-Gruppe mit einem durch O stark positivierten C-Atom verbunden ist, sind dagegen die Verhältnisse zur Abtrennung des H-Ions sehr günstig. Die Dissoziation wird noch mehr erhöht, wenn das C-Atom der Carboxylgruppe einem anderen stark positiven C auch das 4-te Valenzelektron überlassen wird ($CCl_3.COOH$). In den Alkoholen ist die OH-Gruppe dagegen mit einem negativen C verbunden; deshalb kann auch das O-Atom das C—O-Bindungselektron eine relativ lange Zeit festhalten, d. h. die Bindung wird sehr polar und die Alkohole reagieren im allgemeinen ähnlich wie sehr schwache Basen (s. II. Teil).

Ebenso sind viele andere Tatsachen auf dem Gebiete der Dissoziationserscheinungen leicht verständlich. Bekanntlich ist Oxalsäure eine verhältnismäßig starke Säure. Nach den Grundprinzipien unserer Theorie muß diese Säure in der nebenangeführten Weise aufgebaut werden. Das eine C

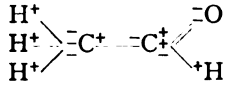


muß die Oxydationsstufe +4 haben, obgleich auch die C—C-Bindung hier keine stark polare sein kann. Sind nun zwischen den Carboxylgruppen C mit H-Atomen, so werden die Säuren wieder schwächer, was auch leicht verständlich ist. Der Einfluß der H-Atome kann dabei in zweifacher Art sich äußern: 1. durch den negativierenden Einfluß auf die C-Atome und 2. durch die direkte elektrostatische Einwirkung auf die benachbarten O-Atome in den Zuständen, wo die Atome entgegengesetzte Ladungen haben. Eine solche Einwirkung ist am leichtesten aber nur dann möglich, wenn die H-Atome sehr polar gebunden sind, also z. B. in den Gruppierungen

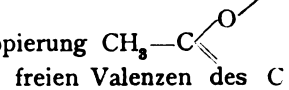


Ersetzt man nun die H-Atome durch Methylgruppen, so sind keine beweglichen H-Atome mehr vorhanden, denn in den CH_3-Gruppen muß C die Oxydationsstufe — 2 haben. Durch die Einwirkung der beweglichen Wasserstoffatome auf die benachbarten Sauerstoffatome wird die Affinität der letzten zum C abgeschwächt, was auch nicht ohne Einfluß auf die Dissoziation bleiben kann. Sind nun statt diesen H-Atomen CH_3-Gruppen eingeführt, so kann diese Abschwächung nicht mehr stattfinden. Die Methylbernsteinsäuren müssen also stärker sein als die Bernsteinsäure, was tatsächlich auch der Fall ist[1]).

Durch die gegenseitige Einwirkung der positiven und negativen Atome kann man auch viele andere Tatsachen leicht erklären. Einen Fall, wo die Verhältnisse zu solcher gegenseitigen Wirkung sehr günstig sind, haben wir bei der Aldehydgruppe. Durch den Sauerstoff positiviertes C wird das C—H-Bindungselektron der Aldehydgruppe re-



lativ sehr lange festhalten. Das H-Atom wird also relativ beweglich und kann sich leicht mit dem O gegenseitig



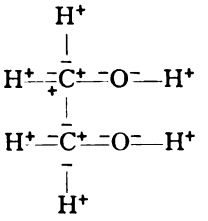
anziehen, wobei die Gruppierung $CH_3—C$ entstehen kann; die zwei freien Valenzen des C können nun z. B. mit einem Sauerstoffatom gesättigt werden. In solcher Weise kann die reduzierende Wirkung der Aldehyde verständlich gemacht werden.

Es muß betont werden, daß die Oxydationsstufen bei den kovalent verbundenen Atomen einen etwas anderen Sinn haben, als bei den Atomen, wo die Bindung durch vollständige Übertragung der Valenzelektronen realisiert ist. Jede kovalente Bindung kann verschiedenen Polaritätsgrad haben. In symmetrisch aufgebauten Molekülen müssen die Polaritätsunterschiede zwischen gleichen Atomen

[1]) Die Methylgruppe als solche muß man aber im allgemeinen mehr positiv als das H-Atom betrachten, denn H.COOH ist mehr dissoziiert als CH_3COOH und CH_3NH_2 ist eine etwas stärkere Base als NH_3. Die Erhöhung der Dissoziation in dem obengenannten Falle der substituierten Bernsteinsäure ist nur durch die kurz vorher geschilderte gegenseitige Einwirkung der Atome verständlich.

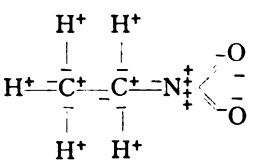
Digitized by Google

sehr gering sein, was besonders auch die Messungen der Dipolmomente bestätigen. Deshalb ist es auch kaum zweckmäßig, in solchen Fällen — z. B. bei C_2H_6, N_2H_4, C_6H_6 usw. — von den Oxydationsstufen einzelner Atome zu sprechen. Die polare Formel z. B. des Äthylenglykols könnte in der untenangeführten Weise geschrieben werden. Wäre



die C—C-Bindung polar, so müßten die H-Atome bei dem C mit der Oxydationsstufe Null ungefähr ebenso beweglich sein wie in der Malonsäure oder dem Acetessigester, und auch die Beweglichkeit der H-Atome in den Hydroxylgruppen sollte verschieden sein. Dieses ist tatsächlich nicht der Fall, und wir müssen schließen, daß die C—C-Bindung hier sehr wenig polar ist.

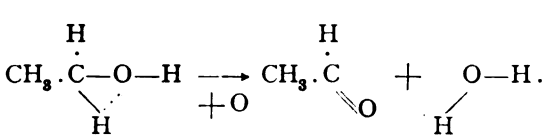
Das Gegenteil haben wir nun z. B. in den polaren Nitroverbindungen. Obgleich auch das mit dem Stickstoffatom verbundene Kohlenstoffatom die



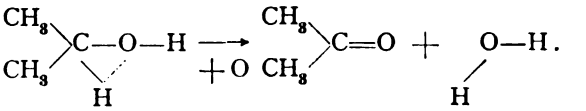
Oxydationsstufe — 2 hat, so muß man doch annehmen, daß die Bindungen zwischen diesem C und den H-Atomen stark polar sind, da das C durch die Nitrogruppe stark positiviert ist. Deshalb müssen auch die neben der NO_2-Gruppe stehenden H-Atome relativ beweglich sein. Auf Grund der gegenseitigen Anziehung zwischen diesen H und den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe kommt nun die Umlagerung zustande, wobei eine Verbindung entsteht, die als schwache Säure wirken kann:

$$\left(CH_3.CH_2.NO_2 = CH_3.CH = N\begin{matrix}\diagup O-H \\ \diagdown O\end{matrix}\right).$$

Die gegenseitige Einwirkung positiver und negativer Atome muß eine sehr allgemeine Erscheinung sein. Auch in Alkoholen muß eine Anziehung stattfinden, wenn auch in geringerem Maße, als z. B. in Aldehyden oder Nitroverbindungen. Auf Grund dieser Erscheinung ist die Tatsache leicht verständlich, daß bei der Oxydation der Alkohole der Sauerstoff zuerst auf das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom wirkt:



und ebenso:

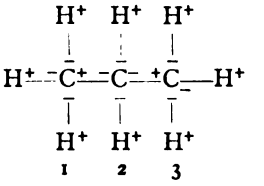


Aus dem gleichen Grund lagert sich das Halogen bei der Chlorierung oder Bromierung von gesättigten Säuren am leichtesten an das α-Kohlenstoffatom.

Die Anziehungsmöglichkeit muß aber auch durch die sterischen Verhältnisse bedingt sein.

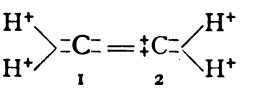
Ungesättigte Verbindungen. Substitutionserscheinungen.

Sind schon einige negative Atome in einer organischen Verbindung vorhanden, so erfolgt die weitere Substitution — auf Grund der Lockerung der H-Atome durch die kurz vorher geschilderte gegenseitige Anziehung — am leichtesten in der Nähe des negativen Atoms. Wenn wir aber $CH_3.CH_2.CH_3$ chlorieren, so ist es bekannt, daß Cl sich am leichtesten an das mittlere C bindet. Die Polaritätsverhältnisse in Propan scheinen die folgende zu sein.



Obgleich auch die C—C-Bindungen hier sehr nichtpolar sein müssen, so kann man doch annehmen, daß C_2 etwas negativer sein kann als C_1 und C_3. Die H-Atome bei C_2 werden mehr unpolar gebunden, als die bei C_1 und C_3. Die Valenzelektronen, die das C_2 mit den zwei H-Kernen verbinden, werden also eine relativ lange Zeit bei den letzten verweilen. Wenn nun dem Propanmolekül sich ein Chlormolekül nähert, so wird das stark elektronegative Cl Elektronen zu binden versuchen. Es ist nun leicht zu ersehen, daß die Elektronen der mittleren C—H-Bindung leichter zugänglich sind, als die Elektronen der anderen H.

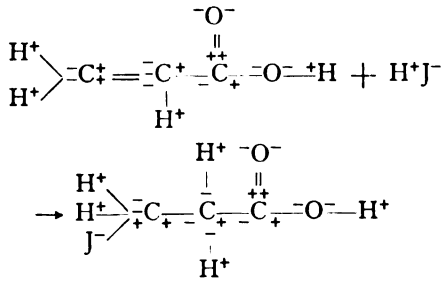
Wenn wir nun die Annahme machen, daß in Doppelbindungen die Elektronen sich in einer Richtung bewegen, so ist auch — auf Grund des Obengesagten — die Reaktionsfähigkeit der Olefine und anderer ungesättigter Verbindungen leicht verständlich. In Äthylen muß dann das eine C-Atom



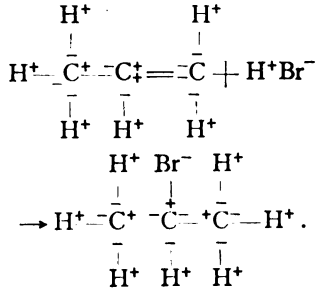
die Oxydationsstufe — 4, das andere aber 0 haben. Bei der Addition von Brom wird das Br_2-Molekül zuerst mit dem Wasserstoffatom des C_1 reagieren, wobei $CHBr{=}CH_2$ und HBr entstehen kann; nun erfolgt die Anlagerung des HBr in der Weise, daß das H-Atom an C_1, das Br-Atom aber bei dem mehr positiven C_2 haftet, wobei CH_2Br-CH_2Br gebildet wird.

Digitized by Google

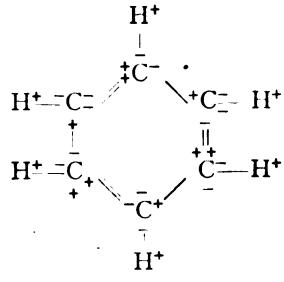
Vor allem ist zu betonen, daß die Halogenatome (resp. Moleküle) ganz anders reagieren müssen als die Halogenionen. Die ersten sind elektronegativ und werden dort anlagern, wo die Valenzelektronen leichter zugänglich sind; die letzten sind aber negativ und werden sich am leichtesten mit den mehr positiven C-Atomen verbinden. Deshalb geht auch das Halogen der Halogenwasserstoffe an das C, an das weniger Wasserstoffatome gebunden sind. Es ist somit auch verständlich, daß bei der Addition der Halogenwasserstoffe an ungesättigten Säuren das Halogen sich möglichst weiter von der Carboxylgruppe entfernt anlagert, z. B.:

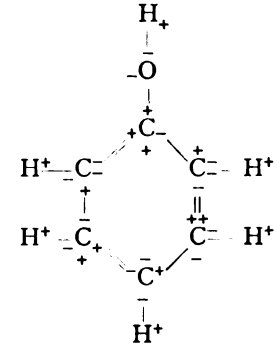


Das α-C der Akrylsäure wird von der Carboxylgruppe stark positiviert und wird deshalb die Valenzelektronen des β-C heranziehen. Die Addition von HB z. B. an Propylen muß man aber in der folgender Weise vorstellen[1]):

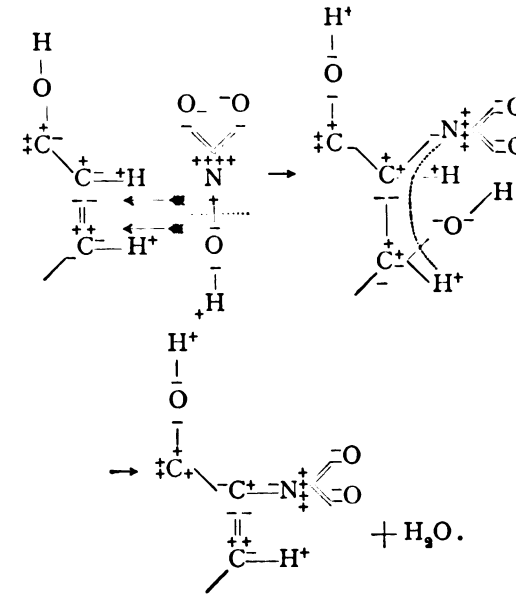


Sehr interessant sind die Verhältnisse beim Benzol. Für diesen Stoff scheint am wahrscheinlichsten die nebenangeführte Formel zu sein. Auch hier müssen die C—C-Bindungen sehr wenig polar sein. Wird aber ein H des Benzols durch Cl oder OH ersetzt, so werden die C—C-Bindungen stärker polar. Nun ist bekannt, daß die positiven und schwach negativen Atome und Gruppen einen zweiten Substituenten in die o- und p-Stellung lenken. Wird aber H durch die stark negative NO_2, CCl_3 oder COOH substituiert, so geht der zweite Substituent vorwiegend in die m-Stellung. Es ist nun wahrscheinlich, daß z. B. Phenol, das eine schwache Säure





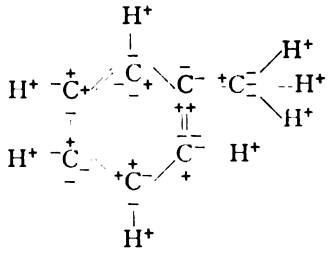
ist, ein C — das mit OH gebunden ist — mit der Oxydationsstufe +2 hat. Die danebenstehenden o-C, sowie auch das p-C werden die Oxydationsstufe −2 haben, die m-C dagegen Null. Die o- und p-H-Atome werden also durch elektronegative Atomen und Gruppen leichter ersetzbar, als die m-H-Atome. Die Nitrierung des Phenols kann in folgender Weise sich vollziehen:



Im Falle des Toluols ist ein H des Benzolkerns durch die positive CH_3-Gruppe ersetzt. Auf Grund des Obengesagten muß man danken, daß diese Gruppe an das mehr positive (elektronegative) C gehen wird. Auch in diesem Falle sind die ortho- und das para-C mehr negativ, als die meta-C.

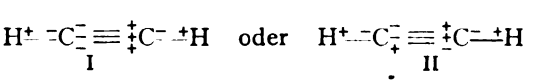
[1]) Siehe H. J. Lucas und A. Y. Jameson, Journ. Amer Chem. Soc. **46**, 2475 (1924); H. J. Lucas und H. W. Moyse, ibid. **47**, 1459 (1925); H. J. Lucas, T. P. Simpson und M. Carter, ibid. **47**, 1462 (1925); H. J. Lucas, ibid. **48**, 1827 (1926).

Digitized by Google



Wird aber ein Wasserstoffatom des Benzolmoleküls durch die stark elektronegative NO_2- oder COOH-Gruppe ersetzt, so wird das C-Atom, mit dem die Gruppe verbunden ist, in Beziehung zu der Gruppe stark positiv, wobei auch die beiliegenden ortho-Kohlenstoffatome stark positiviert werden. Negativer werden nun die meta-C-Atome, bei denen jetzt elektronegative Atome oder Gruppen leichter angreifen, als bei die o- und p-C-Atomen[1]).

Interessant sind ferner die Verbindungen mit dreifacher Bindung, z. B. C_2H_2. Für diesen Stoff könnte eine der folgenden Formeln in Betracht kommen:



Die zweite Formel scheint richtiger zu sein als die erste, und zwar aus folgenden Gründen: 1. Wäre die erste Formel richtig, so müßte C_2H_2 wie eine sehr schwache einbasische Säure wirken. In der Tat sind aber beide Wasserstoffatome in ihrer Beweglichkeit gleich. 2. Acetylen reagiert z. B. mit Brom viel langsamer als Äthylen und andere Olefine. Deshalb muß man schließen, daß C_2H_2 kein C mit der Oxydationsstufe — 4 hat.

* * *

Es ist leicht zu ersehen, daß auf Grund dieser Vorstellungen — die die Elemente der polaren sowie nichtpolaren Theorien über die kovalente Bindung enthalten — auch viele andere Tatsachen leicht erklären kann. Es scheint somit nicht nötig zu sein, den alten Valenzbegriff so abzuändern, wie es in der Oktett-Theorie gemacht wird. Wenn wir zu den Gründen der Valenz übergehen, so ist es zweifellos, daß diese in der Struktur der Atome zu suchen sind. Bisher wissen wir nur mit Sicherheit, daß die meisten Elemente mehr oder weniger leicht einige von ihren Elektronen abtrennen können; diese Elektronen werden von den stark elektronegativen Atomen gebunden. Dabei ist zu ersehen, daß eine Tendenz zur Ausbildung edelgasähnlicher Valenzelektronenhüllen von acht Elektronen besteht. Nun ist es aber auch zweifellos, daß solche Tendenz in sehr ausgesprochener Weise nur die echt elektropositiven (z. B. Na, K, Ca) und echt elektronegativen (O, F, Cl) Elemente haben. Die Bindung kommt dabei sehr häufig auf Grund der vollständigen Übertragung der Valenzelektronen zustande, wobei entgegengesetzt geladene Gebilde entstehen, die durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Solche Verbindungen sind im allgemeinen schwer flüchtig und können unter gewissen Bedingungen in Ionen zerfallen. Die Valenzzahl ist hier gleich der abgegebenen resp. aufgenommenen Elektronen.

Die Mehrzahl der Verbindungen (hauptsächlich die organischen) sind nun aber nichtionogen und leichter flüchtig als die obengenannten ionogenen, polaren Verbindungen[1]). Wir müssen denken, daß in diesem Falle eine vollständige Übertragung der Valenzelektronen nicht stattfindet. Außerdem muß man die nichtpolaren oder kovalenten Bindungen von den polaren noch in der Hinsicht unterscheiden, daß die ersten gerichtet sein müssen. Nun müssen aber auch zwischen den so verbundenen Atomen in sehr vielen Fällen Polaritätsunterschiede bestehen. Alle diese Schlußfolgerungen veranlassen zu der Annahme, daß bei jeder kovalenten Bindung nur die Elektronen des mehr elektropositiven Atoms auf bestimmten Bahnen beide Kerne umlaufen.

Im Gegensatz zu der Oktett-Theorie wurde ferner geschlossen, daß die Zahl der bei der Bindung direkt beteiligten Elektronen (die die beiden Kerne umlaufen) gleich der chemischen Valenz ist. Der alte Begriff der Valenz bleibt also in Kraft. Ebenso wie bei den echt polaren Bindungen muß auch hier jede Valenz einheit durch ein Elektron realisiert werden. Wir müssen annehmen, daß ähnlich wie die echt elektropositiven und echt elektronegativen Atome eine Tendenz zur Bildung von 8-elektronigen Hüllen haben, so auch Kohlenstoff (und andere im $\pm$-Sinne amphotere Elemente) eine Tendenz zur Bildung von vierelektronigen Konfigurationen hat. Kohlenstoff (auch N, Si, B) hat also die Tendenz, durch vier seiner eigenen oder fremden, oder schließlich eigenen und fremden Elektronen (was von den Polaritätsverhältnissen bedingt ist) sich kovalent mit anderen Atomen zu verbinden. Es besteht also eine Tendenz zur Bildung von vier zweikernigen Elektronenbahnen.

Riga, Chemisches Institut der Universität, den 10. Mai 1929.

[1]) Vgl. J. Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1293 (1922), sowie H. J. Lucas, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1827 (1926).

[1]) Siehe C. A. Knorr, Ztschr. anorgan. Chem. **129**, 109 (1923).

(Eingegangen am 23. Mai 1929.)

Digitized by Google

ÜBER DAS REDUKTIONSPOTENTIAL DES THIOSULFATES.

Von *J. Scheffer* und *F. Böhm.*

(Aus dem Institut für experimentelle Pathologie der Komensky-Universität in Bratislava.)

Die ersten Messungen des Potentiales, das an einer in Thiosulfatlösung tauchenden Platinelektrode auftritt, stammen von Bancroft[1]) und Naumann[2]). Sie arbeiteten mit Lösungen, die nur Thiosulfat, also nur die niederere Oxydationsstufe, und keine der höheren Oxydationsstufen, weder Tetrathionat noch Sulfat enthielten. Es kann sich daher bei den beobachteten Spannungen kaum um Reduktions-Oxydationspotentiale gehandelt haben, denn sie waren ja unmöglich durch den Prozeß $S_2O_3 \rightarrow S_4O_6$ bedingt.

Mit den Potentialen in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen beschäftigte sich zuerst Thatcher[3]). Er ging von dem Problem der elektrolytischen Oxydation des Thiosulfates aus und gelangte auf Grund seiner Untersuchungen zu der Überzeugung, daß die Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat an der Anode kein rein elektrischer Vorgang sei, sondern durch den sich hier ausscheidenden und am Platinmohr aktivierten Sauerstoff bewirkt würde. Thatcher stellte fest, daß die jeweilige Spannung entscheidet, ob als Oxydationsprodukt Tetrathionat oder Sulfat gebildet wird. Bei niederen Spannungen, bis 0,644 V, entsteht ausschließlich Tetrathionat, bei höheren Spannungen auch Sulfat, in mit dem Potential steigendem Ausmaß. Er maß ferner das Potential an der in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen tauchenden Platinelektrode. Die Versuchslösungen standen mit dem atmosphärischen Sauerstoff im Gleichgewicht. Wurde nun das Molverhältnis von S_2O_3/S_4O_6 gewechselt, so erhielt Thatcher in Lösungen, die sich selbst überlassen und nicht gerührt wurden, konstante Spannungen, die der Petersschen Formel genügten, solange die Konzentration der Ausgangslösungen, aus denen die Mischungen hergestellt wurden, 0,05 m betrug. Wurde auch die Konzentration der Ausgangslösungen variiert, so ergaben sich andere und weniger gute Konstanten, Ferner stellte Thatcher fest, daß das Tetrathionat durch molekularen Wasserstoff bei Zimmertemperatur zu Thiosulfat reduziert wird.

Um den störenden Einfluß des Potentials zwischen Luftsauerstoff und OH'-Ionen auszuschließen, machten wir den Versuch, das Potential von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen in Stickstoffatmosphäre zu messen. Dabei wurde die H'-Ionenkonzentration durch Pufferlösungen konstant gehalten. Die Versuchslösung wurde in folgender Weise gemischt: Als Ausgangslösung dienten 0,05 molare Lösungen von $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ und $K_2S_4O_6$. Das Kaliumtetrathionat wurde nach der Vorschrift von Martin nnd Metz[1]) durch Eintropfen einer konz. Kaliumthiosulfatlösung in alkoholische Jodlösung hergestellt. Je 2 cm³ dieser Lösungen wurden gemischt, und mit einem Gemisch von prim. und sek. Phosphat von p_H 7,00 auf 10 cm³ aufgefüllt. Die Wasserstoffionenkonzentration des Puffergemisches wurde mit der Wasserstoffelektrode geeicht. So erhielten wir die Lösung, die in bezug auf S_2O_3- und S_4O_6-Konzentration 0,01 molar war. Da die Phosphatkonzentration sich um 0,1 molar bewegte, können Thiosulfat und Tetrathionat die H-Ionenkonzentration nicht beeinflußt haben. Das so bereitete Gemisch wurde in einer Birnelektrode von Michaelis aufgesogen, durch die wir 15 Minuten lang einen lebhaften Strom von über glühendem Kupfer gereinigtem Stickstoff hindurchtreten ließen. Die Elektrode wurde dann durch ein KCl-Agar-Röhrchen und einen Trog mit konz. KCl mit einer gesättigten Kalomelektrode verbunden.

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes wurde nach der Kompensationsmethode in der Anordnung von Michaelis mit Widerstandskasten statt des Meßdrahtes gemessen. Als Nullinstrument diente ein Lippmannsches Capillarelektrometer.

Es zeigte sich, daß Thiosulfat-Tetrathionatgemische in Stickstoffatmosphäre selbst an frisch platinierten Platinelektroden kein konstantes Potential geben, wie dies aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Zeit ($t = 20°$)	ε_h
0′	0,323
10′	0,291
25′	0,273
90′	0,250
11h	0,234
26h	0,218

wo ε_h das gemessene Potential, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode bedeutet. Da die direkten Messungen an Thiosulfat-Tetrathionatgemisch versagten, galt es einen Weg zu finden, der uns die Berechnung des Normalpotentiales S_2O_3/S_4O_6 indirekt gestattet. Wenn die Platinelektrode auf die Umwandlung von S_2O_3 in S_4O_6 nicht anspricht, so kann die Reduktions-Oxydationskraft dieses Stoffpaares sich elektrometrisch dennoch geltend machen, wenn wir das Thiosulfat auf ein zweites Oxydans einwirken lassen, das seinerseits an der Platinelektrode ein konstantes Potential unterhält. Dieser zweite Stoff muß sein Normalpotential nahe an dem des Thiosulfates haben, damit die Reaktion unvollständig verlaufe und es zu einem Gleichgewicht kommt, wo die höhere und niedere Oxydationsstufe sowohl des Thiosulfats, als auch des anderen Stoffes nebeneinander bestehen. Dazu

[1]) Bancroft, Ztschr. physikal. Chem. **10**, 387 (1892) und **14**, 228 (1894).

[2]) Zitiert nach Thatcher.

[3]) Thatcher, Ztschr. f. physikal. Chem. **47**, 641 (1904).

[1]) Martin und Metz, Ztschr. anorgan. Chem. **127**, 96 (1923).

Digitized by Google

schien uns das Redoxpaar $Fe(CN)_6'''/Fe(CN)_6''''$ mit dem Normalpotential von 0,40 V geeignet zu sein. Läßt man Thiosulfat auf Kaliumferricyanid einwirken, so bildet sich Ferrocyanid, das auf folgende Weise nachgewiesen werden kann: Thoriumnitrat erzeugt in dem Gemisch eine voluminöse Fällung von Thoriumthiosulfat und -ferrocyanid. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit Alkalilauge versetzt, die das Thoriumferrocyanid löst, das Thoriumthiosulfat jedoch nicht. Das Ferrocyanid läßt sich dann im Filtrat durch die Berlinerblaureaktion erkennen.

Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Ferricyanid verläuft unvollständig, in äquimolaren Mengen zusammengebracht, wird nicht alles Ferricyanid in Ferrocyanid verwandelt. Nur wenn die ursprüngliche S_2O_3-Konzentration sich so verhält zur ursprünglichen Ferricyanidkonzentration wie 1:2, tritt bei Ausschluß des Sauerstoffes in zwei Tagen Entfärbung der Lösung ein. Und läßt man umgekehrt Tetrathionat auf Ferrocyanid einwirken, so bildet sich zwar Ferricyanid, aber nur ganz allmählich, mit meßbarer Geschwindigkeit.

Diese qualitativen Proben lassen die Reaktion zwischen Thiosulfat und Ferricyanid als reversibel erscheinen, nur verläuft sie nicht momentan, sondern mit endlicher Geschwindigkeit.

Wir schritten nun zur Messung des Potentiales von Gemischen von Thiosulfat und Ferricyankalium. Wieder wurde in der oben beschriebenen Weise der Sauerstoff ausgeschlossen und für eine genau neutrale Reaktion durch Zusatz des Phosphatgemisches gesorgt. Wechselnde Mengen der 0,05-m-Lösung der Versuchsstoffe wurden mit dem Puffer auf 10 cm³ aufgefüllt. Die unter diesen Versuchsbedingungen gewonnenen Potentiale haben sich als bedeutend konstanter erwiesen. Zur Charakterisierung dieser Tatsachen mag folgende Tabelle dienen:

2 cm³ $Na_2S_2O_3$. 2 cm³ $K_3Fe(CN)_6$. 6 cm³ Puffer von p_H 7,00.

Zeit	ε_h
0	0,428
15′	0,413
5h	0,410
7h	0,408
8h 30′	0,406
22h	0,400

Während im Falle reiner S_2O_3/S_4O_6-Gemische das Potential im Laufe von 24 Stunden um mehr als ein Dezivolt sank, war der Potentialabfall in diesem Falle kaum 0,03 Volt. Dabei zeigte sich ganz deutlich, daß der Potentialabfall um so geringfügiger wurde, je mehr das Ferricyanidkalium im Überschuß war. Betrug das Molverhältnis zugunsten des Ferricyanides 1:7, so sank auch das Potential nur um etliche Millivolt in 24 Stunden. Wurde hingegen die Versuchslösung so gemischt, daß $N_2S_2O_3$ im Überschuß war, so sank das Potential unaufhaltsam, ohne daß es zu einer verhältnismäßig konstanten Einstellung gekommen wäre; z. B.:

2 cm³ $K_3Fe(CN)_6$. 4 cm³ $Na_2S_2O_3$. 4 cm³ Puffer.

Stunden	ε_h
0	0,410
24	0,342
36	0,164

Dabei hat sich die Lösung ganz entfärbt, ein Zeichen, daß am dritten Tage alles Ferricyanid in Ferrocyanid verwandelt worden war. Auch das Gemisch von Ferrocyanid mit Tetrathionat lieferte kein konstantes Potential, wobei aber die Lösung in einigen Tagen deutlich die gelbe Farbe des Ferricyanids annahm.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, betrachteten wir die in 24 Stunden nach dem Mischen der Stoffe zu beobachtende Spannung als das endgültige Potential. Jede Messung wurde 7 bis 12 mal wiederholt, und zwar in verschiedenen Elektroden, wobei die Un erschiede bei Messungen an den verschiedenen Elektroden nicht größer waren, wie bei Messungen an ein und derselben Elektrode. Die beobachteten Abweichungen, die in der folgenden Tabelle als der mittlere Fehler zum Ausdruck gebracht wurden, sind durch mehrere Umstände verursacht. Eine große Rolle spielte dabei die Platinierung der Elektroden. Letztere wurden nach 4 bis 5 Messungen unbrauchbar, und mußten neu platiniert werden. Die neu platinierten Elektroden ließen wir 24 Stunden wässern, ehe wir sie wieder verwendeten. Die Notwendigkeit, die Elektroden neu zu platinieren, war daran zu erkennen, daß die Elektrode jetzt höhere Spannungen zeigte. Störend machte sich auch die Schwankung der Zimmertemperatur bemerkbar, was wir in unserem Institute nicht zu vermeiden vermochten. Höhere Temperaturen hatten ganz im Gegensatz zur Nernstschen Formel niedrigere Potentiale zur Folge, da so der Vorgang der Potentialeinstellung beschleunigt wurde und umgekehrt. Die Temperatur schwankte zwischen 18° und 23° C. Die Ergebnisse der Messungen findet man in folgender Tabelle, wobei jene Fälle, wo S_2O_3 in Überschuß war, ausgeschlossen wurden.

$Na_2S_2O_3$ cm³	konz.	$K_3Fe(CN)_6$ cm³	konz.	Molverhältnis	Puffer cm³	ε_h	A_h
2,0	0,01	2,0	0,01	1 : 1	6,0	0,402 ± 0,003	0,346
1,0	0,005	2,0	0,01	1 : 2	7,0	0,442 ± 0,002	0,388
0,5	0,0025	2,0	0,01	1 : 4	7,5	0,445 ± 0,006	0,387
0,5	0,0025	3,5	0,0175	1 : 7	6,0	0,473 ± 0,003	0,405

ε_h ist das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential, A_h das Normalpotential des Redoxpaares S_2O_3''/S_4O_6'', bezogen ebenfalls auf die Normalwasserstoffelektrode, das auf folgende Weise berechnet wurde:

Für unsere Reaktion gilt die Gleichung:

$$2\,S_2O_3'' + 2\,Fe(CN)_6''' \rightleftarrows S_4O_6'' + 2\,Fe(CN)_6'''' \quad . \quad (1)$$

Diese Reaktion läßt sich nach Erich Müller[1]) auf zwei Teilvorgänge zerlegen:

[1]) Erich Müller, Die potentiometrische Maßanalyse. 1926.

Digitized by Google

$$2\,S_2O_3'' - 2\,F \rightleftarrows S_4O_6'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

nnd

$$2\,Fe(CN)_6''' + 2\,F \rightleftarrows 2\,Fe(CN)_6'''' \quad . \quad . \quad (3)$$

(wo F = 1 Farad negative Elektrizitätsmenge), von denen jedes für sich das Potential der Lösung bestimmt, also:

$$\varepsilon_h = A_h + \frac{\vartheta}{2}\log\frac{C_{S_4O_6''}}{C^2_{S_2O_3''}} = A_{h_1} - \frac{\vartheta}{2}\log\frac{C^2_{Fe(CN)_6''''}}{C^2_{Fe(CN)_6'''}}, \quad (4)$$

wo A_h das Normalpotential des Paares S_2O_3/S_4O_6, A_{h_1} jenes von $\frac{Fe(CN)_6''''}{Fe_F(CN)_6'''}$ und $\vartheta = \frac{RT}{F \cdot 0{,}4343}$.

Über die Konzentration der einzelnen Stoffe im Falle von Gleichgewicht ist folgendes bekannt:

$C_{S_2O_3''} + 2\,C_{S_4O_6''} = I$ = Gesamtkonzentration des zugesetzten Thiosulfates,

$C_{Fe(CN)_6''''} + C_{Fe(CN)_6'''} = I_1$ = Gesamtkonzentration des zugesetzten Ferricyanids,

$2\,C_{S_4O_6''} = C_{Fe(CN)_6''''}$, was aus Gleichung (1) folgt.

Da A_h bekannt und = 0,40 V ist, so haben wir 5 Gleichungen mit 5 Unbekannten, aus denen A_{h_1}, das Normalpotential des Redoxpaares S_2O_3''/S_4O_6'' berechnet werden kann.

Wie die vorherige Tabelle zeigt, konnte für A_h aus den mitgeteilten Messungen kein konstanter Wert erhalten werden. Die Erklärung dieser Unregelmäßigkeit ist, wie folgt: Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Tetrathionat ist zwar reversibel, sie verläuft jedoch bei Zimmertemperatur langsam, so daß es zum Endpunkt erst in etlichen Tagen kommt. Bekanntlich sind aber die mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen für potentiometrische Messungen ungeeignet. Denn zur konstanten Potentialeinstellung kann es nur dann kommen, wenn die reagierenden Stoffe sich nicht nur miteinander, sondern auch mit den Ionen und Gasen des Wassers in Gleichgewicht setzen. Streng genommen, wird das Potential in einer Lösung nur dann konstant sein, wenn es gleich dem Potentialsprung zwischen dem Sauerstoff und den Hydroxylionen der Lösung ist.

Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu einer Reaktion zwischen den Stoffen, deren Potential wir messen wollen, und den Ionen des Wassers; es werden entweder die H'-Ionen zu H_2 reduziert, wenn es sich um einen Stoff mit mehr reduktiven Eigenschaften handelt, oder im Falle eines oxydierenden Stoffes die OH'-Ionen zu O_2 oxydiert. Überschreitet der Druck der sich entwickelnden Gase den einer Atmosphäre nicht, so entweichen sie nur durch Diffusion. Da aber die Diffusionsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist, so kann noch immer ein praktisch konstantes Potential erhalten werden, wenn die Geschwindigkeit der Hauptreaktion mehrmals größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit. Sind aber beide Geschwindigkeiten gleich groß, oder aber ist die Diffusionsgeschwindigkeit größer, dann hat der Elektrodenvorgang kein Ende.

In unseren Versuchen handelt es sich offenbar um den letzteren Fall: einen faßbaren Wert zeigte das Potential nur dann, wenn das Gleichgewicht so nahe an dem Ausgangszustand gelegen war, daß es mit dem letzteren praktisch zusammenfiel ($Fe(CN)_6'''$ in großem Überschuß). In allen anderen Fällen verlief der Vorgang der Reaktion mit der Diffusion der entwickelten Gase parallel.

Immerhin läßt sich aus den mitgeteilten Messungen so viel entnehmen, daß das Normalpotential des Redoxpaares S_2O_3''/S_4O_6'' sehr nahe an dem von Ferrocyanid-Ferricyanid liegt, wenn es nicht größer ist als das letztere. Diesen Gedanken legt jener Umstand nahe, daß Ferrocyankalium vom Luftsauerstoff angegriffen wird, während Thiosulfat durch Luftsauerstoff nicht verändert wird.

Zusammenfassung.

1. Thiosulfat-Tetrathionat-Gemische geben in Stickstoffatmosphäre kein konstantes Potential.

2. Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Tetrathionat ist reversibel, sie verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit.

3. Das Normalpotential von $S_2O_3'' \rightarrow {}''S_4O_6$ liegt bei neutraler Reaktion um 0,40 Volt herum.

(Eingegangen am 15. April 1929).

ÜBER SYSTEME AUS BORATEN UND HALOGENSALZEN DES NATRIUMS IM SCHMELZFLUSS.

Von *Bertil Stålhane*.

Im Zusammenhang mit gewissen elektrochemischen Arbeiten während des Jahres 1927 hat Verf. die Beobachtung gemacht, daß Natriumchlorid und Borax, im Tiegel geschmolzen, zwei Schichten bildeten. Auch nach Umrühren haben sich diese Schichten entwickelt, und zwar eine obere leichtflüssige, nach dem Erstarren kristallinische, und eine untere mehr zähflüssige, bei der Abkühlung glasige Schicht. Offenbar lag hier ein System mit zwei Flüssigkeitsphasen vor, das sich aus Komponenten mit begrenzter gegenseitiger Löslichkeit zusammensetzte. Da dieser Umstand von größtem Interesse für die fragliche Arbeit war, und da die Literatur keine Publikation in dieser Sache aufzuweisen hatte, wurden die Gleichgewichtsverhältnisse in dem obengenannten System sowie in analogen einem näheren Studium unterzogen, wobei zunächst die Natriumsalze zur Untersuchung gelangten.

Die für das Gleichgewicht ausschlaggebenden

Digitized by Google

Faktoren, die hier vor allem von Interesse sein dürften, sind offenbar die Zusammensetzung der Boratphase, d. h. das Verhältnis $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$, sowie die Temperatur. Das System ist ternär und für die Beschreibung können zweckmäßigerweise die Komponenten Na_2O, B_2O_3 und NaCl (bzw. NaF, NaBr, NaJ) gewählt werden. Für eine gewisse Temperatur müssen, je nach dem Wechsel des B_2O_3-Gehaltes der Boratphase, die konjugierenden Zusammensetzungen der Phasen bestimmt werden, die, in ein 3-Komponentendiagramm eingetragen, die gesuchte Gleichgewichtskurve ergeben.

Versuchsanordnungen.

Es gilt also hier, nachdem Gleichgewicht in einer Schmelze eingetreten ist, jede Phase für sich zu analysieren, was eine Probeentnahme sowohl aus der oberen wie aus der unteren Schicht in dem Schmelztiegel voraussetzt, ohne daß hierbei das Gleichgewicht gestört wird.

Möglicherweise könnte man mit einer Art Pipette Proben sowohl aus der oberen wie aus der unteren Schicht herausnehmen (*a*, Fig. 1). Es dürfte jedoch schwierig sein, ein geeignetes Material für die Pipette zu finden, sowie dieselbe zu handhaben, ohne die Schichten zu mischen.

Eine andere Möglichkeit, die auch versucht wurde, ist die, mit einem zweckmäßig geformten Schöpfbecher (*b*, Fig. 1) Proben aus dem oberen Teil zu nehmen, dann mit dem Schöpfbecher denselben ganz zu entfernen, wonach Proben aus der unteren Schicht herausgenommen werden können. Die Methode hat sich mit einem Nickelschöpfbecher verwendbar gezeigt, der, um das Gleichgewicht nicht zu stören, vorgewärmt und dann in der Weise gefüllt wurde, daß man denselben vorsichtig unter die Oberfläche der Schmelze führte. Wenn die ganze obere Schicht entfernt war, wurden mit einem anderen sauberen Schöpfbecher aus der unteren Schicht Proben entnommen. Die Methode hat sich indessen als unpraktisch erwiesen insofern, als der Schöpfbecher vor jedem Eintauchen vorgewärmt werden mußte und außerdem Umrühren zwischen den Schichten schwer zu vermeiden war.

Die schließlich für die Bestimmungen verwendete Methode bestand darin, daß der ganze Inhalt des Tiegels schnell in eine Rinne aus starkem Profileisen gegossen wurde, wobei man das Salz in der Form eines schmalen Stabes erhielt, falls der Tiegel bei dem Gießen in geeigneter Weise längs der Rinne geführt worden war. Hierdurch ist das Salz auf hauptsächlich zwei Teile verteilt (*A* und *B c*, Fig. 1), bestehend aus den betr. ungemischten Schichten in der Schmelze, sowie aus einem Mittelstück (*C* in der Fig.), worin die beiden Phasen gemischt sind. Da die Grenze zwischen den verschiedenen Phasen in fester Form in den meisten Fällen sehr leicht zu unterscheiden war (kristallinische bzw. glasige Struktur usw.), konnten „reine" Probestücke aus dem Block herausgenommen werden. Die Bedingung für die Anwendung der Methode ist, daß die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen sich nicht während der Abkühlung und des Erstarrens verändert. Diese Bedingung ist auch erfüllt, weil die ganze Prozedur infolge der großen kühlenden Metallmasse der Blockrinne so schnell vor sich geht, daß kein nennenswerter Umsatz zwischen den Phasen stattfindet, ihre Zusammensetzung vielmehr „fixiert" wird. Mit dieser Methode erreicht man auch, daß die Versuche mit verhältnismäßig kleinen Salzquantitäten ausgeführt werden können.

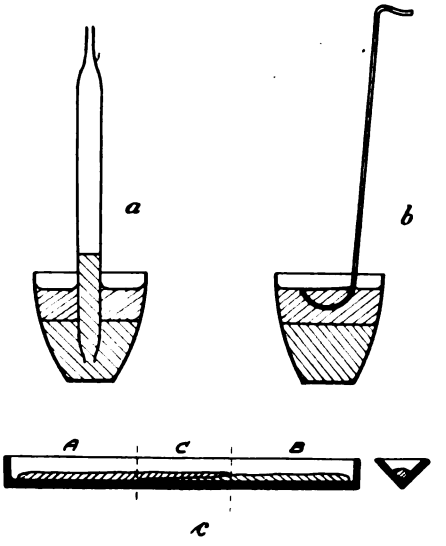


Fig. 1.

Für die Erhitzung des Schmelztiegels — eines Platintiegels von den Dimensionen 30 × 40 mm — wurde ein elektrischer Widerstandsofen (Chromnickeldraht) mit vertikalem Schacht verwendet (Fig. 2). Dieser Ofen war mit einem so langen

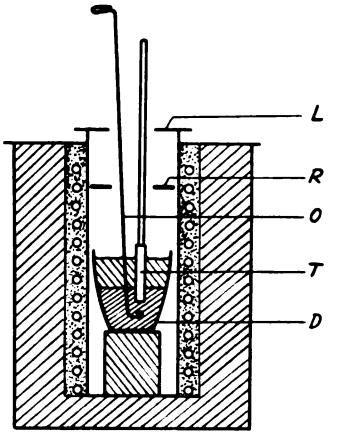


Fig. 2.

Muffel ausgeführt, daß der Tiegel (*D*) in ein vollkommen gleichmäßiges Temperaturfeld in dessen Mitte plaziert werden konnte. Um einen wirk-

Digitized by Google

samen Umrührer einführen zu können, war der Ofendeckel (*L*) mit einem ziemlich großen Loch versehen. Die hierdurch möglicherweise entstehenden Konvektionsströme wurden größtenteils mittels eines tiefer in dem Schacht plazierten Schutzringes (*R*) verhindert. Es zeigte sich, daß ein geeigneter Chromnickeldraht als Umrührer (*O*) gebraucht werden konnte, ohne daß die Salze während der kurzen Dauer des Umrührens merkbar verunreinigt wurden. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Platinrhodium-Elementes (*T*) gemessen. Um Angriffe auf das Element selbst seitens der Schmelze und ihr entströmender Gase zu verhindern, war das Element mit Schutzröhren versehen, unten aus Platinblech (mit einem etwas goldhaltigen Platinlot gelötet).

Die Versuchsanordnung gestattete, daß eine homogene und konstante Temperatur in dem Tiegel während einer längeren Zeit beibehalten werden konnte.

Die Versuche wurden nun in der folgenden Weise ausgeführt. Die Salze wurden abgewogen, zusammen ca. 20 g, und in dem Tiegel geschmolzen. Nachdem dieser die als konstant gewünschte Temperatur angenommen hatte, wurde der ganze Inhalt lebhaft ca. 3 Minuten lang umgerührt. Hiernach wurde die Schmelze so lange bei konstanter Temperatur gelassen, daß eine vollständige Absonderung der Phasen stattfand. Die Zeitdauer für diese Absonderung wurde auf folgende Weise untersucht. Dieselben Salzquantitäten wurden für verschiedene Versuche abgewogen, bei denen dann die Schmelze nach Umrühren bei derselben Temperatur verschiedene Zeiten — 1, 2, 4 und 6 Stunden — lang zwecks Absonderung stehengelassen wurde. Es zeigte sich hierbei, daß kein Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Schichten bei den verschiedenen Versuchen festgestellt werden konnte, weshalb also schon eine Stunde für eine vollständige Absonderung genügen dürfte. Daß dieser Prozeß ziemlich schnell vor sich geht, konnte man auch direkt beobachten, indem die Schmelze, die unmittelbar nach dem Umrühren undurchsichtig war, sich nach einigen Minuten wieder klärte. Allerdings wirken Temperatur und Zusammensetzung auf den Verlauf ein, beispielweise so, daß niedrigere Temperatur und höherer B_2O_3-Gehalt die Fluidität vermindert, aber für einige Grenzfälle angestellte Versuche haben gezeigt, daß 1 Stunde doch für das Gebiet, das die Bestimmungen umfaßten, genügend war. Hierzu kommt außerdem, daß jeder Phase zwei verschiedene Proben entnommen wurden, wobei man eine gewisse Kontrolle darüber, daß Gleichgewicht wirklich eingetreten war, in der Weise erhielt, daß die beiden Proben eine einheitliche Zusammensetzung in der fraglichen Phase zeigten.

Analysenmethoden.

Da die Untersuchung große Serien von Bestimmungen umfaßte, wurden bei den Analysen zwecks Zeitgewinns nur Titriermethoden verwendet. — Bestimmung von Na_2O und B_2O_3 wurde nach Jörgensen[1]) und Hönig-Spitz[2]) in folgender Weise ausgeführt. Mit Methylrot als Indikator wurde mit HCl auf das freie Alkali, Na_2O, titriert. (Die schwache Borsäure, H_3BO_3, hat keine Wirkung auf diesen Umschlag). Nach Zusatz von Mannit und mit Phenolphthalein als Indikator wurde mit NaOH auf die jetzt vorliegende stärkere Mannit-Borsäure titriert. Es zeigte sich, daß das in der Lösung von dem ersten Titrieren her vorhandene Methylrot nicht merkbar auf den letzteren Umschlag einwirkte, weshalb es möglich war, beide Titrierungen an demselben Teil der Probe auszuführen. (Hönig-Spitz empfiehlt für das spätere Titrieren eine neue Quantität der Probe, die vorher, ohne Indikator, mit der bei dem ersten Titrieren bestimmten Quantität HCl versetzt wird.)

NaCl wurde durch Titrieren nach Mohr mit $AgNO_3$ bestimmt (K_2CrO_4 als Indikator). Lavoye[3]) hebt hervor, daß man in borathaltiger Chloridlösung eine Verschiebung des Umschlages erhält. Bei kleinen Boratkonzentrationen entsteht, infolge von Hydrolyse, Ag_2O. Bei größeren Konzentrationen fällt teilweise $AgBO_2$ aus. Lavoye empfiehlt deshalb Bestimmung nach Charpentier-Volhard. Indessen zeigte es sich, daß man, falls die Alkalität des Borats vor dem Titrieren mittels HNO_3 neutralisiert wurde, ein völlig befriedigendes Resultat erhielt. Eine Umwandlung in Ag_2O kann ja in diesem Falle nicht stattfinden, und ebenso wird eine $AgBO_2$-Fällung vermieden, da die Borsäure als undissoziiertes H_3BO_3 vorliegt.

NaBr wurde in analoger Weise bestimmt.

Bei Analyse der Systeme, die Fluorid enthielten, mußten die Methoden etwas modifiziert werden. Die Bestimmung des Alkalis des Borats ist hier nicht direkt auszuführen, da eine Umwandlung in das Fluoborat z. B. nach der folgenden Formel vor sich geht: $NaBO_2 + 4NaF + 4HCl = NaBF_4 + 4NaCl + 2H_2O$. Statt dessen wurde unmittelbar einem Teil der Probe Mannit hinzugesetzt, wonach man mit NaOH (Phenolphthalein) auf den Überschuß von B_2O_3 titrierte, d. h. auf die Borsäure, die nicht in der Form von Metaborat, $NaBO_2$, gebunden ist. Danach wurde die Bestimmung der totalen Menge B_2O_3 in einem anderen Teil der Probe nach Fällung des Fluorids ausgeführt. Diese Fällung wurde in gewöhnlicher Weise mit $CaCl_2$ in Überschuß ausgeführt, nach Zusatz von etwas Na_2CO_3, um die Fällung in einer die Filterung erleichternden Form zu erhalten[4]). Hierbei fällt gleichzeitig etwas Ca-Borat aus, was also eine direkte Bestimmung der Borsäure in dem Filtrat unmöglich macht. Dieser Fehler konnte indessen vermieden werden,

[1]) Jörgensen, Ztschr. angew. Chem. 5 (1897).
[2]) Hönig-Spitz, Ztschr. angew. Chem. 549 (1896).
[3]) Lavoye, Ref. Ztrbl. I, 808 (1924).
[4]) Treadwell, Lehrbuch Anal. Chemie, 8. Aufl., II, S. 402.

Digitized by Google

falls die Probe, vor Zusatz von $CaCl_2$, mit einer diesem $CaCl_2$ äquivalenten Menge NaOH versetzt wurde. Hierdurch wurde die Konzentration der Ca-Ionen so weit ermäßigt, daß Ca-Borat nicht gefällt wurde, wohingegen CaF_2 vollständig ausfiel. Auf diese Weise erhielt man nach Filtrieren eine alkalische Lösung, die alles B_2O_3 enthielt. Nach Neutralisation mittels HNO_3 bis zu Methylrot-Umschlag konnte, nach Zusatz von Mannit, auf B_2O_3 mittels NaOH und Phenolphthalein auf gewöhnliche Weise titriert werden. Allerdings waren die Umschläge bei den Titrierungen nicht ganz scharf, wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von $CaCO_3$, aber nach einigen Versuchen konnte man eine völlig genügende Genauigkeit erreichen.

Die Quantität Alkali wurde aus dem Unterschied zwischen der auf diese Weise gefundenen totalen Borsäure und der in der ersten Bestimmung nicht gebundenen Borsäure berechnet.

Sowie also Na_2O, B_2O_3, und eventuell NaCl bestimmt waren, erhielt man NaF als Rest aus der Gewichtssumme.

Kontrollanalysen ergaben völlig befriedigende Resultate. So z. B. erhielt man bei der Analyse von zwei abgewogenen Proben, die gleichzeitig Chlorid und Fluorid enthielten, die folgenden Werte in Mol-%.

	I		II	
	abgewogen	gefunden	abgewogen	gefunden
Na_2O . . .	17,0	17,0	21,2	21,1
B_2O_3 . . .	38,3	38,4	47,7	47,9
NaCl . . .	23,0	23,1	16,4	16,5
NaF (Rest) .	21,7	21,5	14,7	14,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Statt der umständlichen Methode, zuerst NaF über CaF_2 (Fällung, Filterung, Glühen, Wiegen) und dann nach Rosenbladt-Gooch[1]) in einer besonderen Probe B_2O_3 zu bestimmen, und zwar durch Abdestillation von Borsäuremethylester nach Zusatz von Methylalkohol und Essigsäure, konnte also die ganze Analyse mit einer Fällung und Filtrieren und drei Titrierungen ausgeführt werden.

Für die Versuche wurden reine Präparate verwendet, die im voraus in Platintiegel umgeschmolzen und in schmale Stäbe gegossen waren. Hierdurch erhielt man die Salze wasserfrei in handlicher Form. Die verschiedenen Borate waren aus Borsäureanhydrid und Borax zusammengesetzt, sowie aus mehr alkalischen Boraten, erhalten durch Schmelzen von Borax mit Soda.

Einwirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht.

Das Temperaturgebiet, das in Frage kommt, wird teils aus den Schmelzpunkten der Salze, teils aus der Grenze für beginnende Flüchtigkeit und Zersetzung bestimmt.

Die Schmelzpunkte sind für die reinen Halogensalze die folgenden: NaCl 800°, NaBr 740°, NaJ 663°. NaF hat den Schmelzpunkt 988°[1]), kommt aber bei den Versuchen nur in Chlorid bzw. Borat gelöst vor.

Die Borate bilden mit steigendem B_2O_3-Gehalt eine Schmelzpunktserie mit Dystektika, entsprechend den Zusammensetzungen $NaBO_2$, $Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3\,B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4\,B_2O_3$, sowie den zwischenliegenden Eutektika[2]). Indessen liegt innerhalb des hier interessierenden Gebiets (ungefähr $Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$ bis $Na_2O \cdot 3\,B_2O_3$) kein Schmelzpunkt höher als 800°, weshalb, abgesehen von der eintretenden Schmelzpunkterniedrigung bei der Umwandlung in der Schmelze, Bestimmungen auf jeden Fall bis zu dieser Temperatur herunter gemacht werden können.

Indessen ist die Fluidität des Borats verhältnismäßig gering auch bei dieser Temperatur, was insbesondere für die mehr B_2O_3-haltigen gilt, trotzdem der Schmelzpunkt des Borsäureanhydrids bei ca. 580° liegt, weshalb später eine etwas höhere Temperatur für die isothermischen Versuchsserien gewählt wurde.

Die Zersetzung der Salze erwies sich als sehr von der B_2O_3-Konzentration abhängig. Bei großen B_2O_3-Konzentrationen wurde Gasentwicklung schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verspürt. Außer Reaktionen in der Oberfläche der Schmelze, mit dem Sauerstoff der Luft, z. B. gemäß der Formel

$$4\,NaCl + O_2 + 2\,B_2O_3 \rightarrow 2\,Cl_2 + 4\,NaBO_2,$$

tritt wahrscheinlich Bildung von Borhalogen ein, z. B. gemäß der Formel

$$3\,NaCl + 2\,B_2O_3 \rightarrow BCl_3 + 3\,NaBO_2.$$

Zunächst wurde die Einwirkung der Temperatur auf das Gleichgewicht in einem System Na_2O-B_2O_3-NaCl untersucht, wo das Verhältnis $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$ ungefähr der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$ („Tetraborat") entsprach. Versuche wurden bei 810°, 830°, 850°, 890° ausgeführt. Die Resultate sind in der untenstehenden Tabelle I aufgeführt (Zusammensetzung in Mol-%).

Tabelle I.

Temperatur	Obere Schicht			Untere Schicht		
	Na_2O	B_2O_3	NaCl	Na_2O	B_2O_3	NaCl
810°	5,1	6,2	88,7	23,1	49,1	27,8
830°	5,3	6,5	88,2	23,0	49,0	28,0
850°	5,5	7,0	87,5	22,8	48,7	28,5
890°	5,8	7,3	87,1	22,4	48,2	29,4

[1]) Rosenbladt-Gooch, Ztschr. anal. Chem. **18**, 364 (1926).

[1]) Schmelzpunkte aus Landolt-Börnsteins Tabellen.

[2]) Day, Allen, Ztschr. physikal. Chem. **54**, 12 (1906); van Klooster, Ztschr. anorgan. Chem. **69**, 122 (1911); Ponomaroff, Ztschr. anorgan. Chem. **89**, 383 (1914).

Digitized by Google

Die Chloridphase ist offenbar leichter als die Boratphase und fließt obenauf. NaCl hat auch bei der Temperatur t das spez. Gewicht 1,549—0,000626 (t — 800)[1]), während das Tetraborat, $Na_2O \cdot 2 B_2O_3$, bei 1000° das spez. Gewicht 2,04 hat[2]).

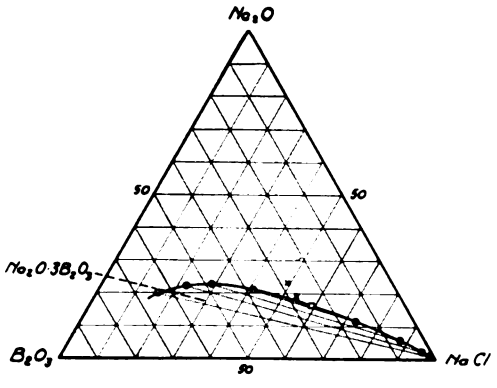
Dieselbe geringe Abhängigkeit von der Temperatur wurde auch für ein mehr B_2O_3-haltiges System konstatiert, sowie auch für ein System mit NaBr. In der Folge wurde deshalb die Untersuchung auf eine Isotherme für jedes System beschränkt, da anzunehmen ist, daß die herumliegenden Isothermen sich wenig von der in dieser Weise gefundenen unterscheiden.

Isothermen für variierende Boratzusammensetzung.

I. Für das System $Na_2O \cdot B_2O_3$-NaCl wurde die Temperatur 850° gewählt, da die Borate hier ziemlich leichtflüssig sind, während die Flüchtigkeit und Zersetzung der Salze sich noch nicht in nennenswertem Grade geltend machen. Die Resultate sind in der unterstehenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II.

Versuch-Nr.	Schicht	Na_2O	B_2O_3	NaCl
1	obere[3])	22,5	28,6	48,9
	untere	22,5	28,7	48,8
2	o[3])	19,4	27,6	53,0
	u	19,4	27,6	53,0
3	o	11,0	16,2	72,8
	u	20,6	38,0	41,4
4	o	5,7	7,0	87,3
	u	22,3	49,2	28,5
5	o	2,7	3,1	94,2
	u	21,5	55,6	22,9
6	o	0,7	0,8	98,5
	u	19,9	64,0	16,1



Gleichgewichtskurve für das System Na_2O—B_2O_3—NaCl bei 850°
⊙ konjugierte Punkte,
□ Flechtpunkt,
× homogene Zusammensetzung.

Fig. 3.

[1]) Jaeger, Ztschr. anorg. Chem. **101**, 1 (1917).
[2]) Ehringhaus, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 301.
[3]) Proben dem oberen bzw. unteren Teil der homogenen Schmelze entnommen.

Die Versuche Nr. 1 und 2 ergaben homogene leichtflüssige Schmelzen, die zu weißen porzellanähnlichen Blöcken erstarrten. Die oberen Schichten waren in sämtlichen Fällen leichtflüssig und erstarrten kristallinisch. Die unteren Schichten waren im Versuch Nr. 5 und ganz besonders in Nr. 6 mehr zähflüssig und beim Erstarren klar glasig.

Bei größeren B_2O_3-Konzentrationen als den in der Tabelle aufgeführten begann Gasentwicklung. Die Bestimmungen sind deshalb auf das Gebiet beschränkt, das durch die Gleichgewichtskurve in Fig. 3 markiert wird, die aus den in der Tabelle II aufgeführten Werten erhalten wurde.

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, daß das Gleichgewicht mit gesteigerter B_2O_3-Konzentration schnell von dem Flechtpunkt weg verschoben wird, der ungefähr bei der Zusammensetzung 17 Na_2O, 15 B_2O_3, 68 NaCl liegt. Der Boratgehalt der Chloridphase sinkt sehr schnell, während der Chloridgehalt in der Boratphase noch bei einem Verhältnis $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$ gleich $^1/_3$ 18,0 Mol.-% ist.

II. Das System Na_2O-B_2O_3-NaBr wurde bei einer etwas niedrigeren Temperatur, 830°, untersucht. Jedoch mußte das Gebiet hier infolge beginnender Zersetzung noch weiter beschränkt werden. Die folgenden Werte sind erhalten worden (Tabelle III).

Tabelle III.

Versuch-Nr.	Schicht	Na_2O	B_2O_3	NaBr
1	obere[1])	21,0	29,1	49,9
	untere	20,8	29,1	49,7
2	o	24,8	47,1	28,1
	u	11,7	17,3	71,0
3	o	24,7	53,5	21,8
	u	5,1	6,7	88,2
4	o	22,5	62,4	15,1
	u	1,3	1,7	97,0

Die Boratphase bildet offenbar die obere Schicht, was sich ja auch aus dem hohen spezifischen Gewicht des Bromids, 2,306—0,0072 (t — 780)—0,068 (t = 780)[2] bei Temp. t[2]) erklärt. Die erhaltenen Werte ergaben das Diagramm in Fig. 4. Der Flechtpunkt liegt hier bei der Zusammensetzung 20 Na_2O, 30 B_2O_3, 50 NaBr, d. h. etwas „höher" als der entsprechende Punkt in dem NaCl-System. Bei dem Verhältnis $\frac{Na_2O}{B_2O_3} = {}^1/_3$ in der Boratphase ist der Bromidgehalt 12,5 Mol.-%. Die Löslichkeit ist also etwas geringer für das Bromid als für das Chlorid.

III. Das NaJ-System erwies sich als schwer zu untersuchen, da Zersetzung schon bei einer so niedrigen Temperatur eintrat, daß eine Schmelze nie ausgebildet werden konnte, weshalb diese Versuche nicht fortgesetzt wurden.

[1]) Proben dem oberen bzw. unteren Teil der homogenen Schmelze entnommen.
[2]) Jaeger, a. a. O.

Digitized by Google

IV. Eine orientierende Untersuchung über NaF-haltige Systeme wurde ausgeführt. In diesem Falle wird indessen keine wirkliche Fluoridphase in Gleichgewicht mit einer Boratphase ausgebildet, da die Löslichkeit für das System Na_2O-B_2O_3-NaF innerhalb des ganzen Gebiets vollständig zu sein scheint, wahrscheinlich bedingt durch die Entstehung von Fluoboraten verschiedener Zusammensetzung, analog den von Schiff[1]) u. a. studierten, z. B. $KF \cdot KBO_2$ und $2\,KF \cdot B_2O_3$. Die Bestimmungen galten deshalb einem kombinierten NaCl-NaF-System, das zu kennen für praktische Zwecke von Interesse sein konnte. Teils wurden Schmelzen abgewogen, in denen das Chlorid mehr oder weniger durch Fluorid ersetzt wurde, im übrigen aber mit konstanter Gesamtzusammensetzung. Teils wurden Schmelzen abgewogen mit konstantem Gehalt von NaF, gerechnet auf die Gesamtmenge von Salzen, aber mit variierendem B_2O_3-Gehalt. Die Tabelle IV enthält die Resultate.

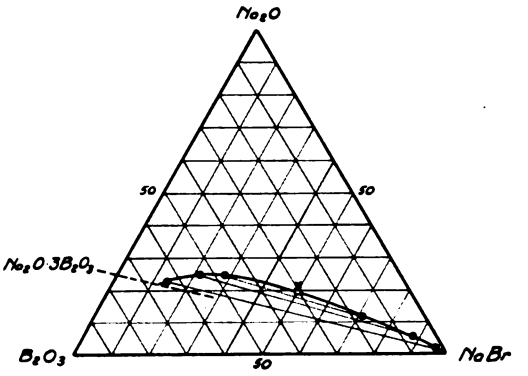
Tabelle IV.

Versuch-Nr.	Schicht	Na_2O	B_2O_3	NaCl	NaF	NaCl + NaF
1	obere[2])	15,1	29,0	41,4	14,5	55,9
	untere	15,0	29,2	41,3	14,4	55,9
2	o	3,7	5,1	81,3	9,9	91,2
	u	13,4	48,1	20,7	17,8	38,5
3	o	2,1	2,8	86,5	8,6	95,1
	u	12,2	50,4	19,2	18,2	37,4
4	o	1,2	1,7	89,6	7,5	97,1
	u	10,7	52,3	18,6	18,4	37,0
5	o	17,7	51,0	22,9	8,4	31,3
	u	4,1	5,3	87,1	3,5	90,6
6	o	19,2	55,1	20,5	5,2	25,7
	u	1,6	2,3	93,9	2,2	96,1

Die Bestimmungen sind hier insofern unvollständig, als sie nur ein kleines Gebiet umfassen, was teils, bei großem B_2O_3-Gehalt, seine Ursache in der Zersetzung hatte, teils um den Flechtpunkt herum, dadurch bedingt war, daß die beiden Phasen weniger ausgeprägt separierten. Das Fluorid, dessen spez. Gewicht $1{,}942 - 0{,}000564\ (t - 1000)$[3]) bei Temp. t ist, macht u. a. die obere (Halogen) Phase etwas schwerer, wozu kommt, daß die betr. physikalischen Eigenschaften im übrigen sich einander deutlich näherten. Nach dem Erstarren waren folglich die beiden Phasen weiß, porzellanähnlich und schwer voneinander zu trennen.

Da das System quartenär ist, ist es schwer, das Gleichgewicht graphisch in übersichtlicher Form anzugeben, aber direkt aus der Tabelle kann man folgendes herauslesen:

Die Boratphase ist wesentlich reicher an Halogen (Summe NaCl + NaF) als in den vorhergehenden Fällen, was selbstverständlich durch die große Löslichkeit des Fluorids in dieser Phase bedingt



Gleichgewichtskurve für das System Na_2O—B_2O_3—NaBr bei 830°
⊙ konjugierte Punkte,
□ Flechtpunkt,
× homogene Zusammensetzung.
Fig. 4.

ist. Durch Extrapolation wird die Zusammensetzung in dem Flechtpunkt bei dem fraglichen NaF-Gehalt approximativ erhalten: 12 Na_2O, 22,5 B_2O_3, 65,5 NaCl-NaF, woraus 14,0 NaF. Die Fluoridkonzentration ist größer in der Boratphase als in der Halogenphase und wird nach der Boratseite hin mit verstärktem B_2O_3-Gehalt verschoben (Versuche 2, 3 und 4).

Rücksichtlich der Abhängigkeit des NaCl-Gehaltes von dem NaF-Gehalt bei konstantem Verhältnis $\frac{Na_2O}{B_2O_3}$ (in diesem Falle entsprechend $Na_2O \cdot 3\,B_2O_3$) geht die Zusammensetzung der Boratphase deutlicher aus der folgenden direkten Zusammenstellung hervor.

NaF	NaCl	Versuch-Nr.
0	18,0	Kurve Fig. 3
5,2	20,5	Versuch 6, Tab. IV
8,4	22,9	„ 5, „ „
17,5	23,5	extrapol. aus „

Das Fluorid „ersetzt" also nicht das Chlorid, sondern verstärkt statt dessen etwas dessen Löslichkeit, was wahrscheinlich gerade auf der Entstehung von Fluoboratkomplexen beruht, wobei ein Teil des Borsäureanhydrids „gebunden" und dessen „aussalzende" Wirkung vermindert wird.

Zusammenfassung.

Nachdem Verf. beobachtet hatte, daß Natriumchlorid und Borax im Schmelzfluß eine Boratphase und eine Halogenphase, in zwei Schichten gelagert, bilden, wurden die Gleichgewichtsverhältnisse in dem obengenannten sowie in analogen Systemen einem näheren Studium unterzogen, wobei zunächst die Natriumsalze zur Untersuchung gelangten.

1. Es hat sich herausgestellt, daß die gegenseitige Löslichkeit in diesen Systemen abnimmt, wenn der B_2O_3-Gehalt verstärkt wird, d. h. daß B_2O_3 eine „aussalzende" Wirkung besitzt.

[1]) Schiff, Lieb. Ann. **288**, 83, Suppl. **5**, 175.
[2]) Proben dem oberen bzw. unteren Teil der homogenen Schmelze entnommen.
[3]) Jaeger, a. a. O.

Digitized by Google

2. Die Löslichkeit steigt nur langsam mit der Temperatur und ein kritischer Punkt konnte nicht festgestellt werden.

3. Gleichgewichtskurven (Isothermen) wurden für die verschiedenen Halogensalzsysteme bestimmt.

In dem NaF-System ist die Löslichkeit über das ganze Gebiet unbegrenzt, weshalb statt dessen, mit Rücksicht auf praktische Zwecke, ein NaF-haltiges NaCl-System untersucht wurde. Die Boratphase ist hier natürlich reicher an Halogen als für das reine NaCl-System bei entsprechendem B_2O_3-Gehalt. Es wurde konstatiert, daß das gelöste Fluorid sich nicht nur zu dem Chlorid addiert, sondern auch die Löslichkeit des letzteren etwas steigert, d. h. die „aussalzende" Wirkung von B_2O_3 vermindert.

Verf. beabsichtigt, auch andere analoge Salzsysteme hinsichtlich der Gleichgewichtsverhältnisse zu untersuchen, und ausserdem die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Phasen zu studieren, wie z. B. Schmelzpunkte, Dichte, elektrische Leitfähigkeit usw. Es ist mir hier eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Arne Westgren, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Wohlwollen und für die wertvolle Kritik, womit er die Ausführung der Arbeit unterstützt hat.

Stockholms Högskola, im März 1929.

(Eingegangen am 15. April 1929.)

ÜBER ELEKTROLYSE MIT DIAPHRAGMA.

(DIE FORMELN VON F. FOERSTER UND PH. GUYE.)

Von *O. Essin.*

F. Foerster und F. Jorre[1]) haben festgestellt, daß bei der Elektrolyse der Chloride (sowie auch, wahrscheinlich, andere Salze) mit Diaphragma die Stromausbeute an Alkali (A) sich von den Chlorid- (c_1) und Alkalikonzentrationen (c_2) im Katholyten nach folgender theoretischen Formel ändert:

$$A_F = 1 - \frac{n_{OH'}}{1 + \frac{\lambda'_\infty c_1}{\lambda''_\infty c_2}}, \quad \ldots\ldots (1)$$

in der $n_{OH'}$ die Überführungszahl für die OH'-Ionen, λ'_∞ und λ''_∞ die Äquivalent-Leitvermögen für das Chlorid und Alkali sind.

Anderseits hat Ph. Guye[2]) gefunden, daß die Beziehung zwischen der Stromausbeute an Alkali und der Alkalikonzentration durch folgende empirische Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$A_g = \frac{1}{1 + a c_2}, \quad \ldots\ldots (2)$$

in der a eine empirische konstante Größe ist, die von der Natur und Anfangskonzentration des Chlorides und von der Temperatur abhängig ist. Die Gleichung (2) kann man nur in denjenigen Fällen anwenden, wo die Sättigung des Katholyten mit Chlorid nicht stattfindet.

Die Formeln (1) und (2) wurden von F. Foerster und F. Jorre[1]), Ph. Guye[2]), E. Briner[3]), E. Briner und A. Brochet[4]), E. Briner, Tykociner und Alfimoff[5]) in zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Chloriden (wie z. B. KCl, NaCl, $BaCl_2$ und LiCl) geprüft. Diese Prüfung zeigte eine völlige Übereinstimmung der Formeln mit den Versuchsergebnissen.

Zu bemerken ist, daß die Formel von Ph. Guye eine angenäherte ist und daß bei genügend starker Alkalikonzentration sich eine größere Abweichung ergibt. Wenn wir z. B. annehmen, daß

$$c_2 = \infty$$

ist, so erhalten wir aus der theoretischen Formel (1):

$$A_F = 1 - n_{OH'}$$

oder für KOH $A = 0{,}26$; für NaOH $A = 0{,}18$ usw., aber aus der Formel von Ph. Guye:

$$A_g = 0.$$

Deshalb kann man die Formel von Guye nur innerhalb einer bestimmten Grenze der Veränderung von c_2 anwenden, außerhalb deren die Formel größere Differenzen mit den Versuchen aufweist.

Die Formel von Guye ist jedoch sehr bequem und erlaubt eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu folgern, z. B. die Abhängigkeit zwischen der Alkalikonzentration und der Elektrizitätsmenge, die durch den Elektrolyser geflossen ist[1]):

$$F = \frac{V}{2}[2 c_2 + a c_2^2], \quad \ldots\ldots (3)$$

wo F die Faradaysche Konstante und V das Volumen des Katholyten sind.

Die Formel von Guye kann man theoretisch aus der Formel von F. Foerster und F. Jorre ableiten. Wenn wir einen Katholyten mit der Aufgangskonzentration des Chlorides c_0 (in Grammäquivalent) haben und ihm keine neuen Mengen des Chlorides zugeben, so wird die Verminderung der Chloridkonzentration von der Alkalikonzentrationsvergrößerung abhängig sein. Wenn wir diese

[1]) Ztschr. anorgan. Chem. **23**, 158 (1899).
[2]) Journ. d. Chim. Phys. **1**, 121, 212 (1903).
[3]) Journ. d. Chim. Phys. **5**, 398 (1907).
[4]) Bull. Soc. Chim. [IV], **3**, 532 (1908).
[5]) Journ. d. Chim. Phys. **18**, 1 (1920).

[1]) Ph. Guye, loc. cit.

Digitized by Google

Abhängigkeit zwischen c_1 und c_2 kennen, so können wir in der Formel von F. Foerster und F. Jorre c_1 durch c_2 ersetzen und bekommen die Gleichung, in der A nur von c_2 abhängig ist (d. h. die Formel von Ph. Guye).

Um diese Abhängigkeit zu erhalten, nehmen wir an, daß in irgendeinem Moment der Elektrolyse die Chlorid- und Alkalikonzentrationen c_1 und c_2 sind. Der elektrische Strom verteilt sich zwischen den Salzen proportional ihrem spezifischen Leitvermögen und zwischen den Ionen eines Salzes entsprechend der Überführungszahl.

Wenn wir den Teil des Stromes, der durch Alkali überführt wird, durch x bezeichnen, so erhalten wir dann

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{\alpha_1 c_1 \lambda'_\infty}{\alpha_2 c_2 \lambda''_\infty} = \sim \frac{c_1 \lambda'_\infty}{c_2 \lambda''_\infty},$$

von wo

$$x = \frac{c_2 \lambda''_\infty}{c_1 \lambda'_\infty + c_2 \lambda''_\infty} \quad \ldots\ldots (4)$$

Wenn wir jetzt durch den Elektrolyser sehr kleine Strommengen (mehrere Elektronen) durchfließen lassen, so bekommen wir folgende Konzentrationsänderungen:

$$H_2O \rightleftarrows H' + OH'$$
$$H' + \ominus \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$
$$-x \cdot n_{OH'} \cdot OH' - (1-x)\, n_{Cl} \cdot Cl'$$
$$+ x(1-n_{OH'})K' + (1-x)(1-n_{Cl'})K'$$
$$\Sigma = +(1-x\,n_{OH'})KOH - (1-x)\,n_{Cl'}\,KCl - H_2O - \ominus + \tfrac{1}{2}H_2$$

d. h.

$$dc_1 = -(1-x)\,n_{Cl'} \cdot dF,$$
$$dc_2 = (1-x\,n_{OH'}) \cdot dF,$$

von wo

$$-\frac{dc_2}{dc_1} = \frac{(1-x\,n_{OH'})}{(1-x)\,n_{Cl'}} \quad \ldots\ldots (5)$$

Wenn wir x in der Gleichung (5) durch den Wert aus der Gleichung (4) setzen, so erhalten wir:

$$-\frac{dc_2}{dc_1} = \frac{c_1 \lambda'_\infty + c_2 \lambda''_\infty (1-n_{OH'})}{c_1 \cdot \lambda'_\infty \cdot n_{Cl'}}.$$

Setzen wir außerdem noch:

$$\lambda'_\infty = l_{K'} + l_{Cl'}, \quad \lambda''_\infty = l_{K'} + l_{OH'},$$

$$n_{Cl'} = \frac{l_{Cl'}}{l_{K'} + l_{Cl'}} \quad \text{und} \quad n_{OH'} = \frac{l_{OH'}}{l_{K'} + l_{OH'}},$$

dann bekommen wir:

$$-\frac{dc_2}{dc_1} = \frac{l_{K'} + l_{Cl'}}{l_{Cl'}} + \frac{c_2}{c_1}\frac{l_{K'}}{l_{Cl'}} \quad \ldots (6)$$

Bezeichnen wir durch

$$y = c_2, \; x = c_1, \; b = \frac{l_{K'} + l_{Cl'}}{l_{Cl'}} \text{ und } 1 - b = \frac{l_{K'}}{l_{Cl'}},$$

dann erhalten wir die Gleichung

$$\frac{dy}{dx} = -\left[(b-1)\frac{y}{x} + b\right].$$

Die letzte Gleichung integriert, ergibt:

$$\ln x + \frac{1}{b}\ln\left(1 + \frac{y}{x}\right) = C.$$

Nehmen wir für die Bestimmung von C an, daß

$$y = c_2 = 0 \quad \text{und} \quad x = x_0 (= c_1 = c_0)$$

sind, dann gilt

$$C = \ln x_0,$$

woraus

$$\ln\frac{x}{x_0} + \frac{1}{b}\ln\left(1 + \frac{y}{x}\right) = 0$$

oder

$$\left(1 + \frac{y}{x}\right)^{\frac{1}{b}} = \frac{x_0}{x}.$$

Setzen wir statt $y = c_2$, $x = c_1$ und $x_0 = c_0$, dann erhalten wir

$$\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right)^{n_{Cl'}} = \frac{c_0}{c_1}. \quad \ldots\ldots (7)$$

Die Gleichung (7) gibt uns die Abhängigkeit zwischen der Chlorid- und Alkali-Konzentration in jedem gegebenen Momente der Elektrolyse. Aus der Gleichung (7) folgt, daß die Chloridkonzentration im Katholyten gleich Null nur dann sein kann, wenn die Alkalikonzentration gleich Unendlichgroß (da $n_{Cl'} < 1$) ist.

Aber aus der Gleichung (7) kann man nicht genau c_1 durch c_2 ausdrücken. Um die annähernde Abhängigkeit zwischen diesen zu finden, wollen wir die linke Seite der Gleichung (7) in eine Reihe entwickeln und nehmen dabei nur die zwei ersten Glieder der Reihe:

$$\left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right)^{n_{Cl'}} = \sim 1 + n_{Cl'} \cdot \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_0}{c_1}.$$

Aus dieser annähernden Beziehung folgt, daß

$$c_2 = \frac{1}{n_{Cl'}}(c_0 - c_1) \quad \ldots\ldots (8)$$

$$c_1 = c_0 - n_{Cl'}\, c_2. \quad \ldots\ldots (8a)$$

Ersetzen wir jetzt in der Formel von F. Foerster und F. Jorre c_1 durch seine Werte aus der Gleichung (8a), dann

$$A = \frac{c_2 l_{K'} + \left(c_0 - \frac{l_{Cl}}{l_{K'} + l_{Cl}} c_2\right)(l_{K'} + l_{Cl'})}{c_2 l_{K'} + c_2 l_{OH'} + \left(c_0 - \frac{l_{Cl'}}{l_{K'} + l_{Cl'}} c_2\right)(l_{K'} + l_{Cl'})}$$

oder

$$A = \frac{c_2 (l_{K'} - l_{Cl'}) + c_0 (l_{K'} + l_{Cl'})}{c_2 (l_{K'} - l_{Cl'}) + c_0 (l_{K'} + l_{Cl'}) + c_2 l_{OH'}},$$

woraus

$$A = \frac{1}{1 + \frac{c_2 l_{OH'}}{c_0 (l_{K'} + l_{Cl'}) + c_2 (l_{K'} - l_{Cl})}} \quad \ldots (9)$$

Da

$$l_{K'} \simeq l_{Cl'},$$

Digitized by Google

so

$$A = \frac{1}{1 + \frac{l_{OH'}}{c_0 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})} \cdot c_2} \quad \ldots (10)$$

oder

$$A = \frac{1}{1 + a\, c_2},$$

d. h. wir erhalten die Formel von Ph. Guye.

Aus dem Vergleich der Formel von Guye mit der Gleichung (10) folgt, daß die empirische Konstante a aus folgender Gleichung gefunden werden kann:

$$a = \frac{l_{OH'}}{c_0 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})} \quad \ldots (12)$$

Aus der Gleichung (8) kann man, außer der Formel von Ph. Guye, die die Abhängigkeit zwischen der Stromausbeute an Alkali und der Alkalikonzentration ausdrückt, auch noch die Beziehung zwischen der Stromausbeute an Alkali und der Chloridkonzentration erhalten. Wenn wir in der Formel von F. Foerster und F. Jorre statt c_2 seine Werte aus der Gleichung (8) ersetzen, so bekommen wir:

$$A = \frac{(c_0 - c_1)\left(\frac{l_{K\cdot} + l_{Cl'}}{l_{Cl'}}\right) l_{K\cdot} + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})}{(c_0 - c_1)\left(\frac{l_{K\cdot} + l_{Cl'}}{l_{Cl'}}\right)(l_{K\cdot} + l_{OH'}) + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})}$$

oder

$$A = \frac{c_0 (l_{K\cdot} + l_{Cl'}) l_{K\cdot} + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})(l_{Cl'} - l_{K\cdot})}{c_0 (l_{K\cdot} + l_{Cl'}) l_{K\cdot} + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})(l_{Cl'} - l_{K\cdot}) + (c_0 - c_1)(l_{K\cdot} + l_{Cl'}) l_{OH}}$$

woraus

$$A = \frac{1}{1 + \frac{(c_0 - c_1) l_{OH'}}{c_0 l_{K\cdot} + c_1 (l_{Cl'} - l_{K\cdot})}}.$$

Da

$$l_{Cl'} \simeq l_{K\cdot},$$

so

$$A = \frac{1}{1 + \frac{c_0 - c_1}{c_0} \cdot \frac{l_{OH'}}{l_{K\cdot}}} \quad \ldots (13)$$

oder

$$A = \frac{1}{1 + b\,\frac{c_0 - c_1}{c_0}}, \quad \ldots (14)$$

woraus

$$b\,C = \frac{l_{OH'}}{l_{K\cdot}} \quad \ldots (15)$$

Ph. Guye[1]) und E. Briner[2]) haben gezeigt, daß aus der Gleichung (2) mathematisch die Abhängigkeit zwischen der Alkalikonzentration und der Elektrizitätsmenge, die durch den Elektrolyser durchgeflossen ist, gefunden werden kann [s. Gl. (3)].

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

Auf dieselbe Weise können wir aus der Gleichung (14) die Beziehung zwischen der Chloridkonzentration und der Faradayschen Konstanten erhalten. Wenn wir durch V das Volumen des Katholyten und durch F die Faradaysche Konstante bezeichnen, so können wir schreiben:

$$A \cdot dF = V \cdot dc_2.$$

Ersetzen wir A durch seinen Wert aus der Gleichung (14) und dc_2 durch dc_1 aus der Gleichung (8):

$$dc_2 = -\frac{1}{n_{Cl'}} dc_1,$$

dann erhalten wir:

$$dF = -\frac{V}{n_{Cl'}}\left(1 + b - b\,\frac{c_1}{c_0}\right) dc_1,$$

woraus

$$\int_0^F dF = -\int_{c_0}^{c_1} \frac{V}{n_{Cl'}}\left(1 + b - b\,\frac{c_1}{c_0}\right) dc_1$$

oder

$$F = -\frac{V}{n_{Cl'}}\left[c_1 (1+b) - \frac{b c_1^2}{2 c_0}\right] + \frac{V}{n_{Cl'}}\left[c_0 (1+b) - \frac{b c_0^2}{2 c_0}\right]$$

und endlich

$$F = \frac{V}{2 n_{Cl'}} (c_0 - c_1)\left(2 + b - b\,\frac{c_1}{c_0}\right) \quad \ldots (16)$$

Alle gefundenen Beziehungen kann man nicht nur für die KCl-Elektrolyse, sondern auch für die Elektrolyse anderer Salze anwenden. Aber alle diese Abhängigkeiten sind, mit Ausnahme der Gleichung (7), annähernde Beziehungen, und es ist wahrscheinlich, daß sie von einer gewissen Grenze an keine völlige Übereinstimmung mit den Versuchen ergeben werden. Aus der Gleichung (7) kann man jedoch die genaue Abhängigkeit zwischen c_2 und c_1 finden, nämlich:

$$c_2 = c_1 \left[\left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_{Cl'}}} - 1\right] \quad \ldots (17)$$

und aus der Gleichung (17) kann man die genaue Beziehung zwischen der Stromausbeute an Alkali und der Chloridkonzentration schreiben:

$$A = \frac{c_1 \left[\left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_{Cl'}}} - 1\right] l_{K\cdot} + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})}{c_1 \left[\left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_{Cl'}}} - 1\right](l_{K\cdot} + l_{OH\cdot}) + c_1 (l_{K\cdot} + l_{Cl'})}$$

oder

$$A = \frac{1}{1 + \frac{\left[\left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_{Cl'}}} - 1\right] l_{OH'}}{\left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{\frac{1}{n_{Cl'}}} l_{K\cdot} + l_{Cl'}}} \quad \ldots (18)$$

Aber die Gleichung (18) ist unbequem für Berechnungen.

Digitized by Google

Für eine experimentelle Prüfung der erhaltenen Gleichungen gebrauchen wir die Ergebnisse von F. Foerster und F. Jorre[1]), auch von E. Briner, A. Tykociner und B. Alfimoff[2]).

Aus den Gleichungen (12) und (15) haben wir für die Ergebnisse von F. Foerster und F. Jorre:

$$a = \frac{l_{OH'}}{c_0 (l_{K'} + l_{OH'})} = \frac{174}{\frac{140}{7 \cdot 74{,}56} \cdot (64{,}6 + 65{,}5)} = \sim 5{,}0,$$

$$b = \frac{l_{OH'}}{l_{K'}} = \frac{n_{OH'}}{n_{K'}} = \frac{0{,}74}{0{,}26} = \sim 2{,}85$$

und so auch für

$$c_0 = \frac{140}{7 \cdot 74{,}56} = 0{,}2680 \text{ gäquiv./l KCl.}$$

Die gefundenen Werte für c_0, a und b gestatten uns, die Stromausbeute an Alkali aus den Gleichungen (10) und (13) zu bestimmen. Die erhaltenen Werte der Stromausbeute an Alkali sind in folgender Tabelle zusammen mit den Versuchsergebnissen von F. Foerster und F. Jorre angegeben:

Zeitabschnitt des Versuches	Entstandene Alkalimenge g	Im Kupfercoulometer gleichzeitig vom Strom niedergeschlagenes Cu g	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt A_{beob} %	c_1 in Grammäquivalent in 100 cm³	c_2 in Grammäquivalent in 100 cm³	Abberechn nach Gl. von F. Foerster u. F. Jorre %	Gl. (10) %	Gl. (13) %
Die ersten 2 Stunden	17,78	11,47	88,06	0,2382	0,0418	81,3	82,6	75,7
Die zweiten 2 Stunden	14,29	11,71	69,30	0,2224	0,0754	70,4	72,6	67,4
Die dritten 2 Stunden	13,60	11,61	66,50	0,2096	0,1071	62,6	65,0	61,7
Die vierten 2 Stunden	11,11	11,85	58,02	0,2066	0,1331	55,0	60,4	60,0

Wie man aus der Tabelle ersieht, geben die Formeln von F. Foerster und F. Jorre so auch die Gleichungen (10) und (13) übereinstimmende Werte für die Stromausbeute an Alkali.

E. Briner, A. Tykociner und Alfimoff haben gefunden, daß die Gleichung von Ph. Guye für die Elektrolyse KCl und NaCl mit verschiedenen Anfangskonzentrationen verwendet werden kann. Dabei hat die empirische Konstante a für verschiedene Anfangskonzentrationen der Chloride folgende Werte:

für KCl				für NaCl	
c_0	3,2 Mol/l,	1,3 Mol/l,	0,7 Mol/l;	c_0	3,2 Mol/l
a_{beob}	0,46,	1,04,	2,13;	a_{beob}	0,66

In diesen Versuchen war die Temperatur $t^0 = 15^0$ bis 35^0; wir nehmen für unsere Berechnungen die mittlere Temperatur $t^0 = 25^0$, dann erhalten wir: für KCl

$$a_{25^0} = \frac{l_{OH'}}{(l_{K'} + l_{Cl'}) c_0} = \frac{219}{(74{,}4 + 75{,}9) c_0} = \frac{1{,}46}{c_0}$$

für

c_0	3,2 Mol/l,	1,3 Mol/l,	0,7 Mol/l.
$c_{berechn}$	0,456,	1,12,	2,09.

für NaCl

$$a_{25^0\,(berechn.)} = \frac{l_{OH'}}{(l_{Na'} + l_{Cl'}) c_0} = \frac{219}{(50{,}9 + 75{,}9) 3{,}2} = 0{,}54.$$

Wie man aus den obengenannten Berechnungen ersieht, stehen die experimentell gefundenen Werte für a in völliger Übereinstimmung mit den Werten für a, die aus der Gleichung (12) erhalten wurden.

Zur Prüfung der oben genannten Gleichungen haben wir außerdem noch mehrere Versuche mit der K_2CO_3-Elektrolyse durchgeführt.

Die Versuche wurden in einem Glasgefäße (Höhe = 12 cm und d = 8 cm), in das ein Diaphragma (H = 14 cm, d = 6,2 cm) eingesetzt wurde, durchgeführt. Als Kathode diente ein eisernes Netz mit einem Drahtdurchmesser von etwa 0,03 cm und mit 16 Drähten auf 1 cm² des Netzes. Die arbeitende Kathodenoberfläche war 630 cm². Das Volumen des Katholyten betrug 250 cm³, das des Anolyten 125 cm³. Das Niveau des Anolyten stand 3 cm niedriger als das des Katholyten. Die Stromstärke war 3 A. Als Ausgangsprodukt wurde chemisch reines K_2CO_3 (mit 99,8% Reinheit) verwendet. In dem Stromkreise wurde ein Kupfercoulometer eingeführt. Um die KOH- und K_2CO_3-Konzentrationen im Katholyten zu bestimmen, wurde die Methode von Winkler (s. Fradwell, Bd. II) angewendet. Die Pipetten (mit denen die analytischen Proben für die Bestimmung der K_2CO_3- und KOH-Konzentrationen genommen wurden) sind vorher geprüft worden. Dabei wurde festgestellt, daß die 2 cm³-Pipette auch wirklich das Volumen von 2 cm³ hat, aber die 1 cm³-Pipette nur 0,954 cm³ (bei 18°).

Versuch I.

Anode: Nickelblech, mit 70 Löchern (d = 0,2 cm) und mit einer arbeitenden Oberfläche von 149 cm². Kathodenstromdichte $D_K = 0{,}005$ A/cm², Anodenstromdichte $D_A = 0{,}02$ A/cm² und Stromdichte am Diaphragma $D = 0{,}016$ A/cm². In 100 cm³ des Katholyten waren etwa 10 g K_2CO_3 und in 100 cm³ des Anolyten etwa 20 g K_2CO_3 enthalten. Die K_2CO_3- und KOH-Konzentrationen sind in cm³ $^n/_{10}$ HCl-Lösung (mit k = 1,1354) für 2 cm³ des Katholyten angegeben. Bei den Berechnungen der Stromausbeute an Alkali wurden die Konzentrationsänderungen, die bei den analytischen Proben entstanden, berücksichtigt.

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

Digitized by Google

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1 (K_2CO_3)	c_2 (KOH)	$\frac{c_1}{c_2}$	A_{beob} %	$A_{berechn}$ nach Gl. von F. Foerster und F. Jorre %	$A_{berechn}$ nach Gl. (2) %	$A_{berechn}$ nach Gl. (14) %	Bemerkungen
18,6	—	—	24,80	0,00	0,000	—	—	—	—	
20,4	4,4	2,83	22,25	5,65	0,254	76,0	75,7	75,4	73,5	
19,4	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,6	4,4	2,37	21,15	$\frac{9,80}{4,15} + \frac{2}{125} \cdot 5,65 = 4,24$	0,464	68,0	69,6	64,1	66,0	
21,4	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
21,4	4,5	2,84	19,75	$\frac{13,75}{3,95} + \frac{2}{125} \cdot 9,8 = 4,11$	0,697	55,2	57,5	56,3	58,2	
18,8	5,8	—	18,28	12,92	—	—	—	—	—	Unterbrochen für 12 Stunden; zum Anolyten 12,5 g K_2CO_3 zugegeben.
19,6	4,25	4,77	16,55	$\frac{17,95}{5,03} + \frac{4}{125} \cdot 12,92 = 5,45$	1,08	43,9	50,0	49,2	46,1	
18,6	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
19,8	4,25	3,00	15,90	$\frac{21,50}{3,55} + \frac{2}{125} \cdot 17,95 = 3,84$	1,35	48,8	46,4	44,9	44,2	
19,0	4,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,4	4,4	2,90	15,95	$\frac{24,15}{2,65} + \frac{2}{125} \cdot 21,5 = 2,99$	1,51	39,3	45,0	42,0	44,7	
17,4	5,6	—	15,10	22,70	—	—	—	—	—	Unterbrochen. Der Anolyt wurde völlig ersetzt. Das Katholytenvolumen 254 cm^3.
19,4	4,0	2,99	14,45	$\frac{25,35}{2,65} + \frac{2}{125} \cdot 22,7 = 3,01$	1,75	38,9	42,7	40,8	40,6	
19,0	4,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,9	4,35	2,53	14,17	$\frac{27,53}{2,18} + \frac{2}{125} \cdot 25,35 = 2,58$	1,94	38,8	41,8	38,7	39,9	
19,8	4,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,8	4,25	1,965	13,45	$\frac{29,00}{1,47} + \frac{2}{125} \cdot 27,53 = 1,91$	2,16	37,0	40,2	37,6	38,4	
16,6	5,8	—	13,26	27,40	—	—	—	—	—	Unterbrochen.
20,2	4,27	2,49	12,70	$\frac{29,55}{2,15} + \frac{2}{125} \cdot 27,4 = 2,59$	2,32	41,4	39,5	37,1	36,7	
19,2	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,8	4,4	5,01	11,85	$\frac{32,95}{3,40} + \frac{4}{125} \cdot 29,55 = 4,34$	2,78	33,1	37,6	35,3	35,3	
19,8	4,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
21,2	4,5	2,18	12,15	$\frac{34,45}{1,50} + \frac{2}{125} \cdot 32,95 = 2,03$	2,84	35,3	37,3	33,7	35,9	
19,4	3,7	—	—	—	—	—	—	—	—	Der Anolyt wurde völlig ersetzt.
20,6	3,8	3,09	11,96	$\frac{36,87}{2,42} + \frac{2}{125} \cdot 34,45 = 2,97$	3,08	36,6	36,8	32,1	35,5	
19,6	3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
21,0	4,2	2,28	12,0	$\frac{38,50}{1,63} + \frac{2}{125} \cdot 36,87 = 2,22$	3,20	37,0	36,3	31,1	35,6	
20,2	4,2	—	—	—	—	—	—	—	—	
21,3	4,3	7,32	11,0	$\frac{44,90}{6,40} + \frac{2}{125} \cdot 38,5 = 7,01$	4,08	36,4	34,5	28,0	33,9	

Digitized by Google

Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, stimmen die Stromausbeuten, die nach der Formel von F. Foerster und F. Jorre, so auch nach den Gleichungen (2) und (14) berechnet wurden, mit den durch den Versuch gefundenen Werten für A überein.

Bei der Berechnung der Stromausbeute aus Gleichung (2) wurde die empirische Konstante

$$a_{beob} = 0{,}0574$$

angenommen, und nach Gleichung (12) erhalten wir:

$$a_{berechn} = \frac{l_{OH'}}{c_0 (l_{K'} + l_{CO_3''})} = \frac{n_{OH'}}{c_0 \frac{\lambda'_\infty}{\lambda''_\infty}}$$

$$= \frac{0{,}74}{24{,}8 \cdot 0{,}52} = 0{,}0574.$$

Auf diese Weise stimmen die Werte für a_{beob} und $a_{berechn}$ auch völlig überein.

Bei der Berechnung der Stromausbeute nach Gleichung (14) wurde die empirische Konstante

$$b_{beob} = 3{,}5$$

angenommen. Aus der Gleichung (15) berechnen wir bei $t^0 = 25^0$

$$b_{berechn} = \frac{l_{OH'}}{l_{K'}} = \frac{219}{74{,}4} = 2{,}95.$$

Diese große Abweichung zwischen b_{beob} und $b_{berechn}$ kann man durch den Einfluß der K_2CO_3-Diffusion (von der Anolyten zum Katholyten) erklären. Wenn wir annehmen, daß keine Diffusion

t° C	Volt	Amp.-Std. beobachtet	Amp.-Std. berechnet nach Gl. (3)	c_1 (K_2CO_3)	c_2 (KOH)	$\frac{c_2}{c_1}$	A_{beob} %	$A_{berechn}$ nach Gl. von F. Foerster und F. Jorre %	$A_{berechn}$ nach Gl. (2) %	$A_{berechn}$ nach Gl. (14) %	Bemerkungen
18,0	—	—	—	33,80	0,00	0,00	—	—	—	—	Das Katholytenvolumen 252 cm³.
20,8	4,3	2,42	2,24	32,25	2,65	0,082	87,5	90,0	90,0	88,0	
19,6	4,1	**5,27**	5,09	—	—	—	—	—	—	—	
21,0	3,9	2,85	—	31,48	$\frac{5,65}{3,00} + \frac{2,65}{125} = 3,02$	0,180	83,9	81,0	80,6	80,6	
20,0	3,9	**7,72**	7,67	—	—	—	—	—	—	—	
21,2	4,0	2,45	—	30,60	$\frac{8,10}{2,45} + \frac{5,65}{125} = 2,49$	0,254	79,4	75,7	74,3	78,0	
18,5	6,0	**11,25**	11,22	29,50	7,05	—	—	—	—	—	Unterbrochen. Der Anolyt wurde völlig ersetzt (30 g in 100 cm³).
19,8	4,2	3,53	—	27,90	$\frac{10,10}{3,05} + \frac{7,05}{125} = 3,11$	0,362	70,0	69,7	70,0	66,0	
18,6	4,7	**14,03**	13,90	—	—	—	—	—	—	—	
19,8	4,35	2,78	—	27,56	$\frac{12,24}{2,14} + \frac{10,1}{125} = 2,22$	0,445	63,2	65,9	65,7	64,5	
19,0	4,2	**16,30**	16,25	—	—	—	—	—	—	—	
20,4	4,4	2,27	—	26,85	$\frac{13,95}{1,71} + \frac{12,24}{125} = 1,81$	0,52	63,2	63,0	62,9	62,1	
19,4	4,5	**20,61**	20,49	—	—	—	—	—	—	—	Das Katholytenvolumen 252 cm³.
21,0	4,2	4,31	—	25,50	$\frac{16,90}{2,95} + \frac{13,95}{125} = 3,06$	0,663	56,9	58,5	58,1	57,9	
19,7	4,2	**24,76**	25,25	—	—	—	—	—	—	—	Das Katholytenvolumen 257 cm³.
21,3	4,3	4,15	—	24,55	$\frac{19,65}{2,75} + \frac{16,9}{125} = 2,88$	0,80	56,6	55,1	54,5	55,2	
19,8	4,4	**29,27**	29,53	—	—	—	—	—	—	—	Das Katholytenvolumen 256 cm³.
22,2	4,7	4,51	—	23,15	$\frac{22,25}{2,60} + \frac{19,65}{125} = 2,76$	0,96	50,0	52,0	51,4	51,6	
18,4	4,6	**34,80**	34,65	22,80	20,50	—	—	—	—	—	Unterbrochen. Der Anolyt wurde völlig ersetzt.
20,2	3,6	5,35	—	22,80	$\frac{23,65}{3,15} + \frac{20,5}{125} = 3,31$	1,04	47,5	50,7	49,8	50,9	
19,4	3,7	**45,36**	45,65	—	—	—	—	—	—	—	Das Katholytenvolumen 253 cm³.
20,1	3,9	10,56	—	20,40	$\frac{29,20}{5,55} + \frac{23,65}{125} = 5,93$	1,43	45,3	45,6	44,7	45,9	

Digitized by Google

stattgefunden hat, so müßte die Konzentrationsverminderung $(c_0 - c_1)$ nur durch den Strom erzeugt werden und

$$b_{beob} = b_{berechn}$$

sein. Aber infolge der Diffusion ist die K_2CO_3-Konzentrationsveränderung $(c_0 - c_1)$ kleiner als diejenige, die durch den Strom entsteht, da ein Teil des K_2CO_3 in dem Katholyten aus dem Anolyten zurückkehrt. Deswegen ist $b_{berechn}$ kleiner als b_{beob}:

$$b_{berechn} = \frac{(1 - A)\, c_0}{(c_0 - c_1 + \Delta)\, A} < b_{beob} = \frac{(1 - A)\, c_0}{(c_0 - c_1)\, A}.$$

Versuch II.

Die Bedingungen des Versuches II waren dieselben wie im Versuch I, mit folgenden Ausnahmen:

In 100 cm^3 des Anolyten waren zuerst 60 g K_2CO_3 und nachher 30 g K_2CO_3 gelöst, in 100 cm^3 des Katholyten etwa 30 g K_2CO_3. Die K_2CO_3- und KOH-Konzentrationen sind in cm^3 $^n/_{10}$-HCl-Lösung (mit k = 1,1277) für 0,954 cm^3 des Katholyten angegeben.

Die Berechnungen der Amperestunden wurden folgendermaßen durchgeführt.

Aus der Gleichung (3):

$$F = \frac{V c_2}{2}(2 + a c_2)$$

erhalten wir:

$$\frac{\text{Amp.-Std.}}{26{,}8} = \frac{c_2\,(\text{in } cm^3) \cdot 1{,}128\, V}{10000 \cdot 2 \cdot 0{,}954}(2 + 0{,}042\, c_2)$$

oder:

$$\text{Amp.-Std.} = \frac{31{,}8}{10000} V c_2 + \frac{0{,}67}{10000} \cdot V c_2^2.$$

In der letzten Gleichung setzen wir für V (das Katholytenvolumen) und für c_2 (die Zahl cm^3 HCl-Lösung) [die in der Tabelle angegeben sind] noch die Konzentrationsverminderung, die durch die analytischen Proben und durch die Unterbrechung des Versuches entstanden, in Rechnung. So z. B. für KOH-Konzentration — 10,10 cm^3 HCl-Lösung — erhalten wir

$$c_2 = 10{,}10 + 0{,}02 + 0{,}04 + 0{,}06 + (8{,}10 - 7{,}05) = 11{,}27,$$

woraus

$$\text{Amp.-Std.} = \frac{31{,}8 \cdot 250}{10000} \cdot 11{,}27 + \frac{0{,}67 \cdot 250}{10000} \cdot (11{,}27)^2 = 11{,}22.$$

Wie man aus der Tabelle II sieht, stimmen die berechneten Amperestunden mit den gefundenen genügend überein. Der Wert für die Konstante a wurde aus der Gleichung (12) berechnet:

$$a_{25^0\,berechn} = \frac{l_{OH'}}{(l_{K'} + l_{CO_3''})\, c_0} = \frac{0{,}74}{0{,}52 \cdot 33{,}8} = 0{,}042.$$

Bei der Berechnung der Stromausbeute nach der Gleichung (2) wurde für den Wert

$$a_{beob} = 0{,}0425$$

angenommen, daß er in völliger Übereinstimmung mit der Gleichung (12) steht.

Bei der Berechnung der Stromausbeute nach der Gleichung (14) wurde der Wert für

$$b_{beob} = 2{,}97$$

angenommen, und aus der Gleichung (15) erhalten wir für

$$b_{berechn} = \frac{l_{OH'}}{l_{K'}} = \frac{219}{74{,}4} = 2{,}95.$$

Hier haben wir auch eine völlige Übereinstimmung.

Versuch III.

Die Bedingungen des Versuches III waren dieselben wie in dem Versuch I, mit folgenden Ausnahmen:

Die Anode war ein Platinblech mit einer arbeitenden Oberfläche von etwa 75 cm^2. Anodenstromdichte $D_A = 0{,}04$ A/cm^2, Temperatur 65° bis 70°. Die K_2CO_3- und KOH-Konzentrationen sind in cm^3 $^n/_{10}$-HCl-Lösung (mit k = 1,1277) für 2 cm^3 des Katholyten angegeben.

Bei der Berechnung der Stromausbeute nach den Gleichungen (2) und (14) wurde angenommen, daß

$$a_{beob} = 0{,}0226$$

und

$$b_{beob} = 2{,}32$$

ist. Um die Werte für a und b aus den Gleichungen (12) und (15) zu berechnen, finden wir zuerst die Wanderungsgeschwindigkeiten für K'-, OH'- und CO_3''-Ionen bei 70° aus der Formel:

$l_t = l_{18^0}[1 + \alpha(t - 18)]$:

$$l_{K'_{70^0}} = 64{,}6\,[1 + 0{,}0217\,(70 - 18)] = \sim 138,$$

$$l_{OH'_{70^0}} = 174\,[1 + 0{,}0180\,(70 - 18)] = \sim 348,$$

$$l_{CO_3''_{70^0}} = 70\,[1 + 0{,}0270\,(70 - 18)] = \sim 168.$$

Dann erhalten wir aus den Gleichungen (12) und (15), daß

$$a_{berechn} = \frac{l_{OH'}}{(l_{K'} + l_{CO_3''})\, c_0} = \frac{348}{(138 + 168)\, 24{,}8} = 0{,}0458,$$

$$b_{berechn} = \frac{l_{OH'}}{l_{K'}} = \frac{348}{138} = 2{,}52.$$

Bei dem Vergleich von $a_{berechn}$, $b_{berechn}$, a_{beob} und b_{beob} sieht man, daß die Werte für $b_{berechn}$ und b_{beob} übereinstimmen. Aber der Wert für $a_{berechn}$ ist fast zweimal größer als der für a_{beob}. Eine so große Abweichung erlaubt auch nicht, die Formel von F. Foerster und F. Jorre hier anzuwenden.

Durch Untersuchungen anderer Forscher, sowie auch durch unsere mitgeteilten eigenen ergibt sich, daß die von uns gefundenen Gesetzmäßigkeiten in genügender Übereinstimmung mit den Versuchen

Digitized by Google

t° C	Volt	Amp.-Std.	c_1 (K_2CO_3)	c_2 (KOH)	$\frac{c_2}{c_1}$	A_{beob} %	$A_{berechn}$ nach Gl. (2) %	$A_{berechn}$ nach Gl. (14) %	Bemerkungen
70,0	—	—	24,80	0,00	0,00	—	—	—	
70,0	4,5	1,595	23,25	3,80	0,164	90,0	92,0	87,3	
66,0	4,7	—	—	—	—	—	—	—	
67,0	4,9	1,47	22,15	$\frac{7,00}{3,20}+\frac{2}{125}\cdot 3,8 = 3,26$	0,317	83,5	86,3	80,2	
63,5	4,7	—	—	—	—	—	—	—	
71,0	5,0	2,35	21,80	$\frac{12,00}{5,00}+\frac{2}{125}\cdot 7,0 = 5,11$	0,55	82,3	78,7	78,0	
63,0	4,9	—	—	—	—	—	—	—	
68,0	5,0	2,87	21,52	$\frac{17,70}{5,70}+\frac{2}{125}\cdot 12,0 = 5,89$	0,823	77,5	71,4	76,5	
65,0	5,3	—	—	—	—	—	—	—	
68,0	7,2	2,98	20,45	$\frac{22,75}{5,05}+\frac{2}{125}\cdot 17,7 = 5,33$	1,11	67,5	67,0	70,0	
65,0	4,4	—	20,00	20,10	—	—	—	—	Infolge der stärksten K_2CO_3-Konzentrationsverminderung in dem Anolyten wurde der Versuch unterbrochen. Der Anolyt wurde völlig ersetzt.
68,0	4,4	2,94	18,99	$\frac{24,60}{4,50}+\frac{2}{125}\cdot 20,1 = 4,82$	1,295	62,1	64,2	64,7	
62,0	4,7	—	—	—	—	—	—	—	20 cm³ des Anolyten wurden ersetzt.
70,0	4,5	2,60	18,40	$\frac{28,40}{3,80}+\frac{2}{125}\cdot 24,6 = 4,19$	1,55	60,6	61,0	62,5	
68,0	4,5	—	—	—	—	—	—	—	20 cm³ des Anolyten wurden ersetzt.
65,0	5,0	2,80	18,00	$\frac{32,20}{3,80}+\frac{2}{125}\cdot 28,4 = 4,25$	1,79	57,3	57,9	61,0	
65,0	4,7	—	—	—	—	—	—	—	20 cm³ des Anolyten wurden ersetzt.
68,0	4,8	2,80	17,95	$\frac{36,05}{3,85}+\frac{2}{125}\cdot 32,2 = 4,36$	1,95	58,9	56,0	61,0	
67,5	4,9	—	—	—	—	—	—	—	40 cm³ des Anolyten wurden ersetzt.
69,5	5,0	2,94	18,55	$\frac{40,15}{4,10}+\frac{2}{125}\cdot 36,05 = 4,67$	2,165	59,2	52,5	63,1	
64,0	5,0	—	—	—	—	—	—	—	
69,0	4,9	3,45	19,00	$\frac{44,70}{4,55}+\frac{2}{125}\cdot 40,15 = 5,19$	2,355	56,7	50,0	64,7	

stehen. Außerdem folgt noch, daß die von Ph. Guye gefundenen, annähernden empirischen Gleichungen die direkten, logischen und mathematischen Folgerungen aus der Formel von F. Foerster und F. Jorre sind.

Zusammenfassung.

1. Für die Elektrolyse der Lösungen verschiedener Salze mit Diaphragma (das Diaphragmenverfahren) wurde die folgende Abhängigkeit zwischen der Konzentration des angewandten Salzes (z. B. KCl) und der Konzentration des entstehenden Alkalis (z. B. KOH) festgestellt:

$$\left(1+\frac{c_2}{c_1}\right)^{n_{Cl'}} = \frac{c_0}{c_1}.$$

Diese Abhängigkeit ist theoretisch gefunden (unter der Voraussetzung, daß keine unterbrochene Sättigung des Katholyten mit dem Ausgangsmaterial, z. B. KCl, stattfindet).

2. Es wurde festgestellt, daß es mit Hilfe dieser Abhängigkeit möglich ist, aus der theoretischen Formel von F. Foerster und F. Jorre die empirische Gleichung von Ph. Guye abzuleiten. Dabei wird die empirische Konstante a in der Gleichung von Guye in folgender Form ausgedrückt:

$$a = \frac{l_{OH'}}{(l_{K'}+l_{OH'})c_0}.$$

3. Außer der Gleichung von Guye wurde aus

Digitized by Google

der Formel von F. Foerster und F. Jorre noch folgende Abhängigkeit zwischen der Stromausbeute an Alkali und der Konzentration des Ausgangsmaterials (z. B. KCl) festgestellt:

$$A = \frac{1}{1 + b \cdot \frac{c_0 - c_1}{c_0}}.$$

Dabei kann die konstante Größe b nach folgender Formel berechnet werden:

$$b = \frac{l_{OH'}}{l_{K'}}.$$

4. Als Folge der empirischen Gleichung von Guye ergibt sich zwischen der Alkalikonzentration und der Elektrizitätsmenge folgende Beziehung:

$$F = \frac{v}{2}(2c_2 + ac_2^2).$$

Entsprechend dieser Formel von Guye wurde von uns noch die Beziehung zwischen der Konzentration des Ausgangsmaterials (z. B. KCl) und der Zahl der Amperestunden festgestellt:

$$F = \frac{Ah}{26{,}8} = \frac{v}{2n_{Cl'}}(c_0 - c_1)\left(2 + b - b\frac{c_1}{c_0}\right).$$

5. Es wurde gezeigt, daß die empirische Gleichung von Ph. Guye eine annähernde ist. Mit Hilfe der von uns gefundenen Abhängigkeit zwischen der Konzentration des Ausgangsmaterials (z. B. KCl und der Alkalikonzentration kann man die genaue Gleichung (18) analog der Gleichung von Ph. Guye) erhalten). Aber diese Gleichung ist unbequem für Berechnungen.

6. Die obengenannten gefundenen Gleichungen wurden mit den Versuchsergebnissen von F. Foerster und F. Jorre und auch von E. Briner, A. Tycociner und Alfimoff verglichen. Bei dieser Prüfung wurde festgestellt, daß die Gleichungen in völliger Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen stehen.

7. Außerdem wurden für die Prüfung der Gleichungen mehrere Versuche über die Elektrolyse von K_2CO_3-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (10 g und 30 g K_2CO_3 in 100 cm^3) und bei verschiedenen Temperaturen (20 und 70°) durchgeführt. Bei diesem zeigte sich, daß die Formel von F. Foerster und F. Jorre und die von uns gefundenen Gleichungen mit den Versuchsergebnissen genügend übereinstimmen.

8. Es wurde theoretisch und experimentell festgestellt, daß die empirische Gleichung von Ph. Guye die direkte logische und mathematische Folge aus der Formel von F. Foerster und F. Jorre ist.

Herrn M. Firssow drücke ich hiermit für seine liebenswürdige Hilfe bei den Versuchen meinen herzlichsten Dank aus.

(Eingegangen: 22. April 1929.)

ÜBER DIE OXYDATION DES KUPFERS BEI HOHER TEMPERATUR.

Von *F. J. Wilkins.*

1. Das parabolische Gesetz.

In einem kürzlich veröffentlichten Bericht hat Feitknecht die Abhängigkeit zwischen Oxydationsgeschwindigkeit und Zeit zwischen 600° und 1020° in Sauerstoff erhitzten Kupfer diskutiert. Früheren Forschern wie Pilling und Bedworth [Journ. Inst. Metals 29, 529 (1923)] und Dunn (Proc. Roy. Soc., A., III, 211 (1926)] folgend, prüfte er seine Resultate gegen die Gleichung

$$x^2 = kt$$

wobei

x = Gewichtzunahme
t = Zeit
k = eine konstante;

k wurde mit dem Quotienten $\frac{x^2}{t}$ berechnet.

Entgegen den Resultaten früherer Forscher fand er, daß der Gleichung nicht genügt wurde. Die Werte von k nahmen bis zu einem konstanten Wert ab, und er nahm daher an, daß die Oxydschicht allmählich für Sauerstoff undurchlässiger wurde, bis es konstantes Stadium erreichte, in welchem dem parabolischem Gesetz genügt wurde.

Der Schluß aus den experimentellen Resultaten ist nicht berechtigt aus folgendem Grund. Gleichung (1) ist von der Differenzialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

abgeleitet, welche die Tatsache ausdrückt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Sauerstoffs durch eine Kupferoxydulschicht kontrolliert wird. Gleichung (1) wird aus Gleichung (2) erhalten, wenn die Integrationskonstante null ist; das ist aber nur der Fall, wenn bis zu der Zeit, von der ab die Messungen gemacht werden, keine Oxydation stattgefunden hat. Feitknecht gibt an, das bei seinen Versuchen eine geringe Voroxydation stattfand durch die Diffusion von Sauerstoff durch die Porzellanwände seines Heizofens und auch durch die teilweise Zersetzung des Kohlendioxyds, in welchem das Kupfer vor jedem Versuch erhitzt wurde. Er schätzt den Umfang dieser Oxydation auf 0,5 mg. Mann kann daher nicht gelten lassen, daß $x = 0$ wenn $t = 0$ ist, und man muß daher die allgemeinere Form von Gleichung (1).

$$x^2 = kt + c \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

gebrauchen, wo $\sqrt{c}$ die Größe die Voroxydation ist.

Um diese Gleichung zu prüfen wurde eine Kurve aus x^2, welches von Feitknecht's kt berechnet worden ist, als Ordinate und t als Abszisse

Digitized by Google

gezeichnet. Fig. 1 und 2 zeigt, daß die experimentalen Resultate sich der Gleichung genau anpassen. Die erhaltene gerade Linie geht nicht durch den Nullpunkt. Von den Abständen auf der x Achse für $t = 0$ ist der Oxydationsbetrag, der in der Voroxydation erreicht wurde, berechnet worden:

Tabelle I.

Temperaturen	$x_0 = \sqrt{c}$
850°	< 0·8 mg.
950°	2·6 mg.
1020°	4·2 mg.

Wie man erwartet, vermehrt sich der Betrag der Voroxydation rasch mit der Temperatur. Bei 850° ist er von der Ordnung, die von Feitknecht berechnet wurde, aber bei höheren Temperaturen scheint es viel größer zu werden. Wegen der großen Werte von C ist es möglich, daß es von anderen Faktoren als von der Voroxydation abhängt, wie Versuchsfehler in der Bestimmung von t_0.

Nur am 60′ Punkt auf den 1020° und 850° Kurven ist eine Abweichung von Gleichung (3), und zwar in der Richtung einer Verminderung der Oxydation. Wenn diese Abweichung eine wirkliche und nicht auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist, ist sie in Übereinstimmung mit den Resultaten, die Dunn (loc. cit.) erhielt, der zeigte, daß nach längerem Erhitzen, die Oxydschicht zu sintern und weniger durchlässig für Sauerstoff zu werden anfing.

Feitknecht's Ergebnisse bilden daher eine weitere Stütze des parabolischen Gesetzes, aber in der allgemeineren Form,

$$x^2 = kt + c.$$

Wir müssen deshalb annehmen, daß die Durchlässigkeit der Oxydschicht für Sauerstoff während der Oxydation unverändert bleibt.

2. Der Diffusionsprozess.

In einer sehr schönen Reihe von Mikroaufnahmen hat Feitknecht das Kristallwachstum beim Kupferoxyduls gezeigt, wenn Oxydschichten auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Er weist darauf hin, daß Diffusion sowohl durch die Kristallite als entlang den Grenzflächen stattfindet. Das Wachstum größerer Kristallite vermindert die Grenzflächendiffusion und macht die Oxydschicht undurchlässiger für Sauerstoff. Mit der Annahme, das der Hauptteil der Diffusion entlang der Grenzfläche stattfand, erklärte er die Abnahme seiner Werte für K mit der Zeit.

Es ist jedoch gezeigt worden, das Feitknecht's Resultate das parabolische Gesetz unterstützen. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff durch die Oxydschicht muß daher praktisch während der Versuchsdauer konstant sein, und es ist klar,

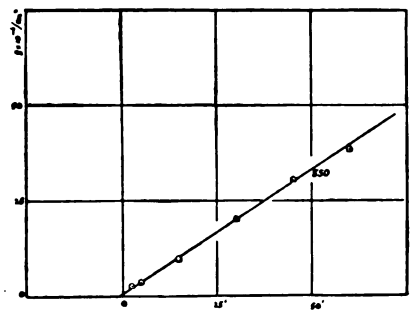


Fig. 1.

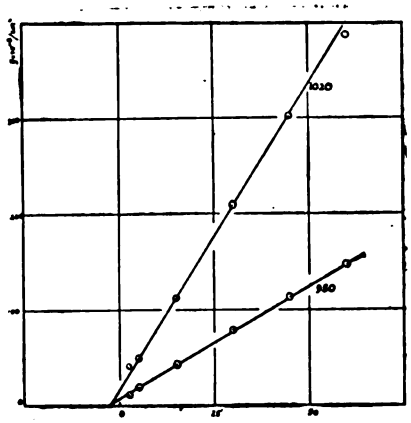


Fig. 2.

daß Grenzflächendiffusion nur eine geringe Rolle spielt bei der Übertragung von Sauersoff durch das Oxyd zu der Kupfer-Kupferoxydul-Zwischenfläche. Da Kupferoxydul bei 1235° schmilzt, müssen sich viele schwachen Punkte in seinem Kristallgitter entwickeln, die dem Sauerstoff erlauben, durch die Kristalle zu diffundieren. Natürlich ist Grenzflächendiffusion vorhanden, aber wegen der größeren Fläche der Gitterdiffusion ist ihre Wirkung bei hoher Temperatur klein im Vergleich zur Gitterdiffusion.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Schluß, den Feitknecht aus seinen experimentellen Ergebnissen zog, sich nicht rechtfertigen läßt. Diese Resultate zeigen, daß die Oxydation dem allgemeineren parabolischen Gesetz

$$x^2 = kt + c$$

sehr genau genügt. Der Schluß wird deshalb gezogen, da, obgleich sowohl Gitter- als auch Grenzflächendiffusion stattfindet, die letztere klein ist im Vergleich mit der ersteren.

Ich danke Dr. E. K. Rideal und Herrn U. R. Evans für ihr Interesse.

Cambridge, Laboratorium f. physikalische Chemie.

Digitized by Google

ÜBER DIE LÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT DER LEGIERUNGEN IN SALZSÄURE.

P. Fischer.

Es ist schon lange bekannt, daß reines Zink in verdünnten Säuren nicht löslich ist, während unreines Zink eine merkliche Lösungsgeschwindigkeit besitzt[1]).

Um diese Erscheinung zu erklären, wurden von vielen Forschern mehrere experimentelle Arbeiten ausgeführt[2]), die zur Folge die Theorie der Lokalelemente hatten[3]). Diese letzte Theorie der Lokalelemente wurde von Palmer[4]) dadurch ergänzt, daß auch mit der Größe der Überspannung des Wasserstoffs gerechnet wurde.

Die neuen Untersuchungen auf diesem Gebiete machte M. Centnerszwer mit seinen Schülern[5]), die im großen ganzen die Theorie der Lokalelemente unterstützen.

Da es bis jetzt keine systematische Untersuchung neben der Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen gibt, habe ich eine solche durchgeführt, um zu prüfen, wie weit die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Säuren von der Größe der Überspannung des Wasserstoffs an den gemischten Metallen abhängig ist.

Zur Prüfung wurde Zink „Kalbaum" angewandt, das mit Silber, Antimon, Arsen, Blei, Quecksilber, Platin legiert wurde. Diese Legierungen wurden in dünne Platten gegossen und aus ihnen Quadratstücke von 2 cm Seitenlänge ausgeschnitten. Eine Seite und die Ränder der Quadrate wurden mit Wachs bedeckt, so daß eine Fläche von 4 cm^2 frei blieb.

Die Apparatur zur Lösungsgeschwindigkeitsmessung war die übliche. Ein Kolben von 500 cm^3 Inhalt wurde mit der betreffenden Säure bis zu 400 cm^3 angefüllt und mit einem Gummipfropfen, der ein Ableitungsrohr und einen Rührer trug, dicht geschlossen. Das Metallstück hatte in der Mitte ein Löchlein (= 0,5 cm^2) und konnte unmittelbar auf dem Rührer hängen. Der Rührer machte 50 Umdrehungen in der Minute. Dieser Kolben wurde in einem Thermostaten befestigt und die Temperatur immer $16^0 \pm 0{,}25^0$ C gehalten. Für jeden Versuch wurde frische Säure angewandt. Als Lösungsgeschwindigkeit wurde die Zahl der cm^3 des Wasserstoffs[6]) angenommen, die pro 1 cm^2 Oberfläche während 1 Minute entwickelt wurden. Die Wasserstoffentwicklung beginnt nicht immer sofort nach Beginn des Versuches. Die Zeitperiode vom Anfang des Versuches bis zum Auftreten der ersten Wasserstoffblase wird als Induktionsperiode bezeichnet.

Die Resultate der Messungen sind folgende:

I. Reines Zink „Kalbaum" hatte eine Induktionsperiode in 0,5 n-HCl von 1 bis 2 Tagen.

II. 90% Zink + 10% Platin. (Oberfläche = 3,5 cm^2.) Induktionsperiode 5 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm^3 H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	5,7	0,32
5_2	10,3	0,60
5_3	15,7	0,90
5_4	25,0	1,43
5_5	28,0	1,60
5_6	28,0	1,60

95% Zink + 5% Platin (Oberfläche 3,5 cm^2.) Induktionsperiode 5 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm^3 H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	12,5	0,72
5_2	17,1	0,98
5_3	20,4	1,17
5_4	26,0	1,48
5_5	29,0	1,66

97,5% Zink + 2,5% Platin. (Oberfläche 3,5 cm^2.) Induktionsperiode 7 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm^3 H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	14	0,80
5_2	18	1,03
5_3	26	1,49
5_4	26	1,49
5_5	27	1,54

III. 90% Zink + 10% Antimon. (Oberfläche 3,5 cm^2.) Induktionsperiode 1 Minute.

Zeit in Minuten	Zahl der cm^3 H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	10,0	0,57
5_2	12,5	0,71
5_3	13,0	0,74
5_4	13,5	0,77

IV. 90% Zink + 10% Silber. (Oberfläche 3,5 cm^2.) Induktionsperiode 30 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm^3 H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
$5_{,1}$	0,8	0,05
$5_{,2}$	1,4	0,08
$5_{,3}$	1,3	0,07
$5_{,4}$	1,3	0,07
$5_{,5}$	1,4	0,08
$5_{,6}$	1,4	0,08
$5_{,7}$	1,5	0,09
$5_{,8}$	1,5	0,09
$5_{,9}$	1,5	0,09
$5_{,10}$	1,6	0,09
$5_{,11}$	1,8	0,10

[1]) de la Rive, Pogg. Ann. XIX, 291.

[2]) Jul. Weeren, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1785 (1891); Spring und Aubel, Ztschr. physikal. Chem. **1**, 465 (1887).

[3]) T. Erieson-Aurén, Ztschr. anorgan. Chem. **27**, 209 (1901).

[4]) Erieson und Palmer, Ztschr. physikal. Chem. **39**, 1 (1902).

[5]) Centnerszwer, Ztschr. physikal. Chem. **87** (1914); **118** (1925); **137** (1928).

[6]) Bei 750 mm und 16° C.

Digitized by Google

95% Zink + 5% Silber. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 30 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	0,7	0,04
5_2	0,9	0,05
5_3	0,9	0,05
5_4	0,9	0,05
5_5	0,9	0,05
5_6	0,9	0,05
5_7	1,0	0,06
5_8	1,2	0,07
5_9	1,2	0,07
5_{10}	1,2	0,07
5_{11}	1,3	0,08
5_{12}	1,5	0,09

Zink + 2,5% Silber. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 30 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	0,3	0,017
5_2	0,4	0,02
5_3	0,6	0,03
5_4	0,6	0,03
5_5	0,6	0,03
5_6	0,8	0,05
5_7	0,9	0,05
5_8	1,0	0,06
5_9	1,0	0,06
5_{10}	1,0	0,06
5_{11}	1,2	0,07
5_{12}	1,3	0,08
5_{13}	1,5	0,09

V. Zink + Arsen. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 50 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
10_1	1,4	0,04
10_2	1,4	0,04
10_3	1,4	0,04
10_4	1,5	0,043
10_5	2,0	0,06
10_6	2,0	0,06

VI. 80% Zink + 20% Blei. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 19 Stunden.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
25_1	1	0,01
25_2	1	0,01
25_3	1,3	0,014
25_4	1,8	0,02

90% Zink + 10% Blei. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 22 Stunden.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
60_1	2	0,01
60_2	2	0,01
60_3	2	0,01

Aus diesen Versuchen sehen wir, daß verschiedene Metalle, die mit Zink legiert werden, eine verschiedene Induktionsperiode und Lösungsgeschwindigkeit bedingen. Und zwar zeigt sich, daß in der Reihe Pt—Sb—Ag—As—Pb—Hg, Platin die größte Beschleunigung, Quecksilber die größte Behinderung der Auflösung des Zinks hervorruft. Außerdem steht diese Wirkung mehr oder weniger mit der Menge des beilegierten Metalls im Zusammenhang. Weiter ist zu sehen, daß die Lösungsgeschwindigkeiten nur so zu vergleichen sind, daß man sie für verschiedene Legierungen bei gleichem Zeitabstand von Beginn des Versuches abliest. Denn nach verschiedenem Zeitablauf kann die Geschwindigkeit für mehrere Kombinationen auch die gleiche sein.

95% Zink + 5% Blei. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 20 Stunden.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
30_1	1	0,01
30_2	1	0,01
30_3	1	0,01
30_4	1	0,01

VII. 80% Zink + 20% Quecksilber.
(Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 48 Stunden.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
48 Stunden	11	0,001

Vergleicht man die Resultate der Lösungsgeschwindigkeitsmessungen mit der Stelle des beilegierten Metalls in der Spannungsreihe, so findet man keine Parallelität. Dagegen ist die Größe der Wasserstoffüberspannung an dem beilegierten Metalle von großer Bedeutung. So ist die Zn—Pt-Legierung die meist und die Hg—Zn-Legierung die wenigst lösliche. Und es ist leicht zu sehen, daß die Reihe der Legierungen in der abfallenden Lösungsgeschwindigkeit genau mit der Reihe der ansteigenden Wasserstoffüberspannung zusammentrifft.

Dasselbe ist auch durch die Lösungsgeschwindigkeitsmessungen in 1 n-HCl bestätigt worden.

I. Zink („Kalbaum") in 1 n-HCl. (Oberfläche 3,5 cm².)
Induktionsperiode 10 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	0,2	0,01
5_2	0,2	0,01
5_3	0,4	0,02
5_4	0,4	0,02
5_5	0,8	0,04
5_6	0,8	0,04
5_7	1,0	0,05
5_8	1,2	0,06
5_9	1,2	0,06
5_{10}	1,6	0,08
5_{11}	1,9	0,11
5_{12}	2,1	0,12
5_{13}	2,2	0,13
5_{14}	3,0	0,15
5_{15}	3,2	0,16
5_{16}	3,5	0,20
5_{17}	4,1	0,23

Digitized by Google

II. Zink + 2,5% Platin. (Oberfläche 3,5 cm².) Induktionsperiode 3 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	23	1,3
5_2	69	3,9
5_3	95	5,1

Zink + 0,5% Platin. (Oberfläche 3,5 cm².) Induktionsperiode 5 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H^2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	0,2	0,010
5_2	5,8	0,50
5_3	19,0	1,10
5_4	36,0	2,00
5_5	39,0	2,23
5_6	70,0	4,00
5_7	85,0	4,86

III. 90% Zink + 10% Antimon. (Oberfläche 3,5 cm².) Induktionsperiode 2 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H^2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	3,2	0,16
5_2	10,4	0,60
5_3	14,8	0,85
5_4	16,4	0,94
5_5	17,8	1,01
5_6	21,8	1,25

IV. Zink + Arsen (verdünnt). (Oberfläche 3,5 cm².) Induktionsperiode 5 Minuten.

Zeit in Minuten	Zahl der cm³ H_2	Lösungsgeschwindigkeit $\frac{cm^3\ H_2}{(Min.)\ cm^2}$
5_1	0,67	0,04
5_2	3,6	0,21
5_3	4,4	0,25
5_4	4,8	0,27
5_5	5,4	0,31
5_6	5,4	0,31
5_7	6,4	0,37
5_8	6,6	0,38
5_9	6,8	0,39

Auch die Messungen in 1 n-HCl zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Lösungsbeschleunigung von der Überspannung des Wasserstoffs an dem beilegierten Metalle.

Es bleibt noch zu erörtern, ob die oben angeführten Versuche die Theorie der Lokalelemente bestätigen. Nach dieser Theorie müßten die Lösungsgeschwindigkeiten proportional der Stromstärke des Lokalelementes sein. Die Stromstärke aber ist der elektromotorischen Kraft des Lokalelementes proportional und hängt vom Widerstand ab. Da wir es in unseren Versuchen stets mit demselben Widerstand der Lösung zu tun haben, so müßten die Lösungsgeschwindigkeiten proportional der EK des Lokalelementes sein. Eine solche strenge Proportionalität finden wir aber nicht. Unsere Messungen zeigen, daß im Falle einer größeren elektromotorischen Kraft des Lokalelementes $Zn/Zn^{\cdot\cdot}/Lsg./H^{\cdot}/H_2$-metall, bei minimaler Wasserstoffüberspannung, auch die Lösungsgeschwindigkeit größer ist. Diese Geschwindigkeit ist aber gar nicht genau proprotional der EK gewachsen. Setzen wir die EK des Lokalelementes $Zn/Zn^{\cdot\cdot}/Lsg./H^{\cdot}/H_2$—Pt gleich 1, so sind die EK für die Lokalelemente mit Silber $^5/_8$, mit Arsen $^1/_3$, mit Blei $^1/_5$, mit Antimon $^5/_9$ und mit Quecksilber $^3/_8$. Diese relativen Größen bekommen wir nach der Formel von Palmer[1]).

Die Lösungsgeschwindigkeiten der betreffenden Legierungen verhalten sich aber wie 90 : 7 : 4 : 1,4 : 74 :: 0,1. (Nach der Induktionsperiode zu 15 Minuten.)

Daraus ist aber nicht zu schließen, daß die Theorie der Lokalelemente unrichtig ist. Wir glauben vielmehr, daß sie die einzig mögliche Erklärung dieser Erscheinungen ist. Reines Zink ist in verdünnten Säuren unlöslich, weil es eine verhältnismäßig hohe Überspannung für Wasserstoff besitzt. Es beginnt sich zu lösen nur dann, wenn sich gewisse Punkte bilden, an denen sich der Wasserstoff entwickelt. Diese Punkte mögen deformierte oder zertrümmerte Kristalle des Zinkes sein. Fügen wir zum Zink z. B. Platin, so schaffen wir damit am Zink Punkte von minimaler Überspannung, und die Lösung wird beschleunigt. Man darf aber nicht vergessen, daß die Zahl dieser Lokalelemente nicht konstant bleibt. Sie wächst zweifellos während der Reaktion und kann sich sogar bei derselben Legierung ändern, wenn sie einmal so, ein andermal anders hergestellt wurde.

Ganz unwahrscheinlich ist es, daß sich in allen Legierungen immer dieselbe Zahl Lokalelemente bildet. Ist sie für verschiedene Legierungen verschieden, so hängt die Lösungsgeschwindigkeit nicht nur von der EK der Lokalelemente ab. Eine große Zahl von Lokalelementen mit kleiner EK kann denselben Effekt geben, wie eine kleine Zahl Lokalelemente mit größerer EK. Trotzdem die Lokalelemente nur als in sich kurz geschlossen zu denken sind, ist die Art und Weise ihrer gegenseitigen Stellung von großer Bedeutung. Man kann sich solche Kombinationen denken, bei denen viele Zwischenelemente nicht arbeiten, oder solche, bei denen ein gewisser Teil jedes Lokalelementes ausgeschlossen bleibt.

Natürlich kann man die Zahl und Kombinationen der Lokalelemente nicht voraussehen. Dies hängt hauptsächlich von der Art der Darstellung der Legierung und auch von der Natur der legierten Metalle ab. Darum kann man nicht erwarten, daß die Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Legierungen gesetzmäßig proportional der EK der entsprechenden Lokalelemente sein wird. Das wird nie der Fall sein, und das halte ich für den besten Beweis der Richtigkeit der Theorie der Lokalelemente.

---

[1]) Ztschr. physikal. Chem. 39, 1 (1902).

Digitized by Google

Zusammenfassung.

Es wurde die Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen von Zn mit Pt, Ag, As, Sb, Pb und mit Hg in 0,5 und 1,0 n-HCl gemessen.

Metalle mit kleiner Wasserstoffüberspannung beschleunigen solche mit großer verlangsamen die Löslichkeit des Zinkes.

Reines Zink löst sich sehr langsam in verdünnter Salzsäure (0,5 n.).

Die Theorie der Lokalelemente ist allein imstande, die Erscheinungen bei der Auflösung der Legierungen zu erklären.

Man muß nicht nur mit der Größe der EK der Lokalelemente rechnen, sondern auch mit der Zahl derselben und auch mit der möglichen Verschiedenheit ihrer Kombinationen.

Kiew, Polytechnisches Institut, Januar—Mai 1929.

(Eingegangen 23. Mai 1929.)

BILDUNGSBEDINGUNGEN UND EIGENSCHAFTEN DÜNNSTER ELEKTROLYTISCHER NICKELSCHICHTEN.

Von *K. M. Oesterle.*

I. Einleitung.

1. Die folgenden Versuche schließen sich Untersuchungen über elektrolytische Kristallisationsvorgänge an, über die Kohlschütter, Good und Jakober[1]) vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift berichtet haben.

Es wurde damals verfolgt, wieweit die typische Abscheidungsform, mit der die verschiedenen Metalle bei der Elektrolyse auftreten, einerseits von der Natur des Metalles, anderseits von den Entstehungsbedingungen bestimmt wird. Als Grundlage dessen, was hier „Form" heißt, wurde neben Größe und Gestalt der Kristallindividuen vor allem die Art, in der sie einander angegliedert werden, erkannt: Dem einzelnen Metall gehört ein bestimmter Aggregationstypus an, der allerdings durch die Umstände bei der Abscheidung mehr oder minder modifiziert wird. Die spezifische Form entsteht so als ein Produkt des Zusammenwirkens von „inneren" und „äußeren" Faktoren. Als erstere haben dabei die „Eigenschaften des Metalls", die im Mendelejeffschen Sinne aufzufassen sind, zu gelten; d. h. es kommen nicht nur solche des elementaren Festkörpers in Betracht (die hier vor allem in Wirkungen des werdenden Kristalls bestehen), sondern auch die chemischen Reaktionsmöglichkeiten des Elementes und die Eigenschaften seiner am Prozeß beteiligten Verbindungen. Unter „äußeren" Faktoren sind diejenigen zu verstehen, die nach der Wahl des abzuscheidenden Metalls noch willkürlich verändert werden können, wie z. B. Art und Zusammensetzung des Elektrolyten, Material und Beschaffenheit der Kathode und auch die eigentlichen Bedingungen der Elektrolyse, — Stromdichte, Temperatur usw. Eine scharfe Trennung zwischen den beiden Arten von Faktoren ist in der Wirklichkeit freilich nicht durchführbar. Vielmehr gehört es zu den Eigentümlichkeiten der elektrolytischen Metallkristallisation, daß unauflösbare Wechselwirkungen zwischen ihnen Form und Eigenschaften des Niederschlags bedingen.

2. Äußerungen derartiger Beziehungen konnten an den lockeren und großkristallinen Aggregationsformen, die sich bei manchen Metallen von der Kathode in die Flüssigkeit hinein entwickeln, durch geeignete Maßnahmen unmittelbar zur Anschauung gebracht werden. Doch ließ sich auch in solchen Fällen, wo entweder stets oder unter bestimmten Bedingungen dichte, an der Kathode haftende, u. U. spiegelnde Überzüge entstehen, nachweisen, daß dem einzelnen Metall eine charakteristische Angliederungsweise eigen ist, auf die aus der Art der Entwicklung und des Verhaltens der Schichten geschlossen werden kann: Diese glatten Niederschläge weisen vielfach vom ersten Augenblick der Abscheidung an innere Spannungen auf, die sie zu kontrahieren suchen, und die hier durch hervorgerufenen Zustandsänderungen können an der Durchbiegung dünner, vom Niederschlag einseitig bedeckter Metalllamellen messend verglichen und zur Beurteilung des inneren Aufbaus der Schichten herangezogen werden. Denn in den beobachteten Kontraktionen während der Abscheidung wirken sich zweifellos strukturelle Umgestaltungen im Gesamtniederschlage aus, die in den Metallbildungsprozeß verflochten sind; ihr beim gleichen Metall mit den Bildungsbedingungen wechselnder Verlauf verrät daher Verschiedenheiten im anfänglichen Zustand oder im Prozeß selbst.

Als Triebkraft der spontanen Veränderungen werden die Nahewirkungen kristalliner Feldkräfte angesehen, die von den zu inniger Berührung gebrachten kleinsten kristallinen Teilchen ausgehen und auf eine Kornvergröberung durch Aggregation oder Vergrößerung einzelner Kristalle auf Kosten anderer oder Orientierung primär ungeordneter Kristallite hinarbeiten. Die spezielle Art der Dispersität oder Unordnung im Ausgangskörper sind dann die Ursache des von Fall zu Fall verschiedenartigen Kontraktionsverlaufes.

Damit entsteht die weitere Frage, wodurch der wandlungsfähige Ausgangszustand allgemein bedingt wird und seine Besonderheiten erhält.

3. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nicht eine

[1]) Ztsch. Elektrochem. **33**, 275 (1927).

Digitized by Google

einheitliche Ursache für den gleichen allgemeinen Effekt besteht und selbst beim gleichen Metall mehrere Umstände zusammenwirken.

Ein lehrreiches Beispiel in dieser Hinsicht bieten die dichten und durch ihre Eigenschaften auffallenden Nickelniederschläge, die aus einfachen Salzlösungen erhalten werden und vielfach untersucht worden sind. Ihre Veränderungsfähigkeit ist wohl weniger dem primären Auftreten einer instabilen Modifikation des Nickels zuzuschreiben, wie sie Glasstone[1]) zur Erklärung der bekannten Überspannuug bei der Abscheidung dieses Metalls heranzieht. Dagegen ist für ihre Eigenschaften schon häufig mit gutem Grund die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff verantwortlich gemacht worden, mit der nach der Potentiallage der $Ni^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$-Entladung zu rechnen ist, auch wenn es nicht zu sichtbarer Gasentwicklung kommt.

Daß der mitentladene Wasserstoff als solcher auf verschiedenen Wegen in die Gestaltung des Niederschlags eingreifen kann, ist nach vielen Beobachtungen kaum zu bezweifeln; jedoch soll diese Wirkung hier nicht näher verfolgt, sondern vor allem eine sekundäre Folge der H-Abscheidung betrachtet werden, die darin besteht, daß die $H^{\cdot}$-Entladung gemäß dem Hydrolysationsgleichgewicht $Ni^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2\,H^{\cdot}$ eine vermehrte $Ni(OH)_2$-Bildung nach sich ziehen muß und letztere am gleichen Ort wie die $Ni^{\cdot\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Entladung, d. h. als topochemischer Vorgang an der Kathode erfolgt. Nun hat Foerster[2]) gezeigt, daß in Abhängigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten $Ni(OH)_2$ als diaphragmenartiger Belag der Elektrode aufzutreten und die kristalline Abscheidung des Metalls zu stören vermag. Eine solche Störung kann aber auch schon bewirkt werden, wenn es noch nicht zu bemerkbarer Hydroxydbildung kommt und das sekundäre Produkt nur vorübergehend in den Niederschlag übergeht, indem es nachträglich selbst wieder der elektrolytischen Reduktion verfällt; Vorgänge dieser Art sind von Kohlschütter und seinen Mitarbeitern in vielen Fällen nachgewiesen worden. Es ist daher zu erwarten, daß die Wandlungsfähigkeit der Nickelniederschläge mindestens teilweise mit dem Auftreten von $Ni(OH)_3$ in Zusammenhang steht, indem dieses als Dispersionsmittel die feinteilige Abscheidung des Nickels verursacht oder beeinflußt.

Trifft das zu, so ist in der systematischen Variation der $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten, von der die $Ni(OH)_3$-Bildung ihrerseits abhängt, ein Mittel gegeben, eine stetige Reihe verschieden strukturierter, daher auch in ihren sonstigen Eigenschaften differenzierter Niederschläge zu erhalten, die schließlich den Anschluß an die gewöhnlichen kristallinen Metallabscheidungen gewinnen lassen sollten.

[1]) Journ. chem. Soc. 2887 (1927).
[2]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 406 (1927).

Da die Abscheidungsform mit großer Empfindlichkeit und sehr bestimmt auf Veränderungen im Ablauf des Bildungsvorgangs reagiert, kann dann die jeweilige Form bestimmten Umständen im Abscheidungsprozeß zugeschrieben und damit zu dessen Charakterisierung herangezogen werden. —

4. Experimentelle Möglichkeiten zum Studium solcher Aggregationsformen ergeben sich aus den angeführten Erfahrungen über die Auswirkung der Kontraktion von Nickelüberzügen auf dünnen Kathoden. Wenn man den Niederschlag verhindert, sich während der Bildung zusammenzuziehen, indem man beispielsweise die Unterlage verstärkt oder die Kathode beidseitig bedeckt, so sollten Metallschichten erzielbar sein, in denen die ursprüngliche Struktur noch der Untersuchung zugänglich ist und die auch noch zu nachträglichen Umwandlungen und damit zu Eigenschaftsänderungen befähigt sind.

Auf Grund solcher Erwägungen wurden Serien von Ni-Niederschlägen aus Elektrolyten mit $P_{H^{\cdot}}$-Werten von 1 bis 6 unter Konstanthaltung der übrigen Abscheidungsbedingungen erzeugt und vor und nach verschiedener Behandlung untersucht.

Die Zahl der Methoden, durch die derartige Niederschläge gekennzeichnet werden können, ist durch die Form, in der sie vorliegen müssen sowie durch die Umstände, unter denen die Untersuchung zu erfolgen hat, erheblich eingeschränkt. Einflüsse der Bildungsbedingungen treten meistens am ausgeprägtesten bei der Erzeugung kleiner Stoffmassen zutage; speziell bei elektrolytischen Niederschlägen werden mit zunehmender Schichtdicke die charakteristischen feinen Differenzen teils verwischt, teils durch innere Veränderungen aufgehoben. Da auch mechanische Beanspruchungen in derselben Richtung wirken, mußten die Niederschläge als dünnste Schichten gewonnen und auf der Unterlage selbst mit Methoden untersucht werden, auf deren Ergebnisse das Elektrodenmaterial nur geringen und gleichartigen Einfluß hat.

Die Versuche erstreckten sich daher nur auf die Vergleichung folgender Eigenschaften:

1. Die spontane mechanische Veränderung während der Abscheidung;

2. Das normale Ruhepotential von fertigen Überzügen, die an der Kontraktion durch beidseitige Bedeckung kleiner Elektroden verhindert waren;

3. Das magnetische Verhalten derartiger unkontrahierter Schichten.

II. Untersuchungsmethode.

1. Die Veränderungsfähigkeit der Niederschläge wurde nach der Kontraktometermethode, die Kohlschütter, Vuilleumier, Stäger, Schödl und Jakober[1]) benutzt haben, untersucht, wodurch der Anschluß an diese Arbeiten ermöglicht wurde.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **19**, 301 (1918); **33**, 291 (1927).

Digitized by Google

Die kontraktometrische Messung kann als eine Art Elastizitätsbestimmung aufgefaßt werden, nur wird nicht die elastische Richtkraft bestimmt, mit welcher deformiertes Material seinem ursprünglichen Zustand zustrebt, sondern die Wirkung der inneren Kräfte beobachtet, unter deren Zwange der sich bildende Niederschlag in die spannungsfreie Form überzugehen sucht. Diese Spannungen werden zur Durchbiegung dünner Elektroden, auf die der Niederschlag einseitig abgeschieden wird, benutzt, und aus dem Maß der Durchbiegung wird auf die Struktur des Niederschlages geschlossen. Die Dimensionierung und Anordnung der Apparatur, sowie die Art der Durchführung der Messungen und Kontrollbeobachtungen war die gleiche wie bei den Versuchen von Jakober; bezüglich weiterer Einzelheiten sei daher auf diese Arbeit verwiesen.

2. Das Ruhe-Potential der Niederschläge wurde gegenüber n-$NiCl_2$-Lösung bestimmt.

Für absolute Potentialmessungen wird wegen ihrer weder passivierenden noch aktivierenden Eigenschaften[1]), meist $NiSO_4$-Lösung benutzt. Trotzdem kam hier der $NiCl_2$-Elekrolyt zur Anwendung, weil mit ihm einerseits infolge seiner größeren H^+-Konzentration raschere Einstellungen erhältlich sind, und anderseits aus apparativen Gründen[2]) auf Messungen unter Luftabschluß[3]) und mithin auch auf absolute Messungen verzichtet werden mußte. Die Potentialmessungen dienten lediglich zum Vergleich der Niederschläge untereinander, wobei es natürlich auf einen solchen der Beschaffenheit der zugänglichen Oberflächen hinauskommt. Die Variationsbreite der Resultate überstieg nicht ± 7 MV, und Falschwerte konnten leicht an ihrer nicht reproduzierbaren Lage erkannt werden.

Eine gesättigte Kalomelelektrode nach Lüers-Lautenschläger diente als Bezugselektrode und lieferte durch Flüssigkeits- bzw. Baumwollheber und gesättigter KCl-Lösung mit der Ni/$NiCl_2$-Elektrode verbunden, die EMK, die in bekannter Weise mit derjenigen eines Cadmium-Normalelementes verglichen wurde.

3. Die Charakterisierung und Vergleichung von Niederschlägen mit Hilfe ihrer magnetischen Eigenschaften, d. h. mittels ihrer Magnetisierbarkeit, hat den Vorteil, daß durch sie, ähnlich wie bei den kontraktometrischen Messungen sämtliche Teile des Niederschlages berücksichtigt werden. Die magnetischen Messungen erfassen den Niederschlag in seiner Gesamtheit und beruhen nicht nur wie die Potentialbestimmungen auf Oberflächenwirkung.

Es war zu erwarten, daß Unterschiede in den Aggregationsformen der Ni-Niederschläge sowie deren Umwandlungen sich magnetisch bemerkbar machen würden. Denn wenn auch versucht worden ist, die Anomalitäten bestimmter Ni-Filme auf das Vorhandensein magnetisch verschiedener Atome zurückzuführen[1]), so haben doch Untersuchungen ferromagnetischer Stoffe in kolloiden Zerteilungen[2]), Pulvern und kompaktem Metall[3]) ergeben, daß enge Beziehungen zwischen deren magnetischen Eigenschaften und ihrer Form und Struktur bestehen.

Eine Art „Pendel-Magnetometer", das in Er-

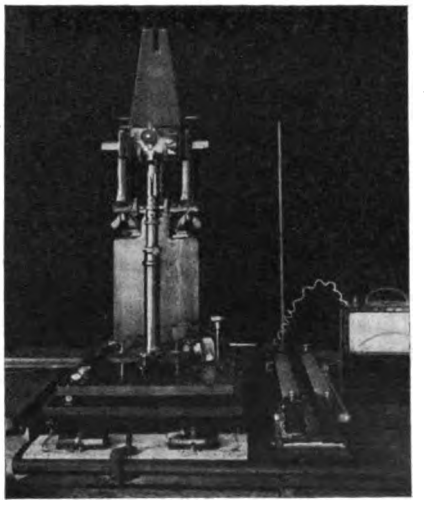


Fig. 1.

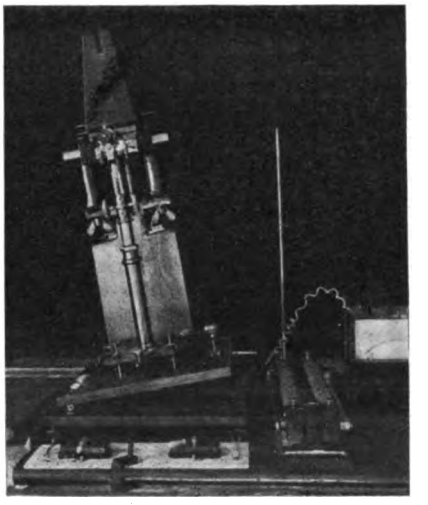


Fig. 2.

[1]) Richards u. Behr, Ztschr. physikal. Chem. **58**, 305 (1907); Sackur, Ztschr. Elektrochem. **10**, 843 (1904).

[2]) Vgl. Abschnitt c „magn. Eigenschaften d. Niederschläge", ausführlicher: Oesterle, Diss. E. T. H. Zürich, 27 (1928).

[3]) Betr. Potentialschwankungen bei Arbeiten unter Luftabschluß vgl. B. Neumann, Ztschr. physikal. Chem. **14**, 229 (1894); A. Schweitzer, Ztschr. Elektrochem, 615 (1909); P. Schildbach, Ztschr. Elektrochem. **16**, 967 (1910); **22**, 977 (1910); G. C. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 105 (1923); H. Eggert, Ztschr. Elektrochem. **33**, 14 (1927).

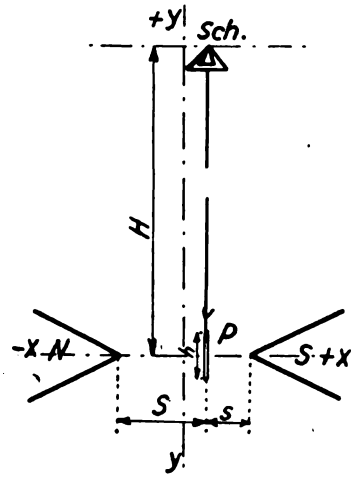
[1]) Oseen, Ztschr. Physik, **32**, 940 (1925): C. II. 1915 (1925); Rozanski, Physikal. Ztschr. **27**, 779 (1926); C. I. 861 (1927). Kurzer Abriß einiger Anschauungen über die magn. Eigenschaften para- und ferromagnetischer Stoffe: Oesterle, Diss. E. T. H. Zürich, 21 (1628).

[2]) Hagen, Kolloid-Ztschr. **13**, 4 (1913); Freundlich, Kapillar-Chemie, 543 (1923).

[3]) Goerens, Ferrum, **10**, 137 (1913); vgl. auch: Maurain, Journ. Phys. **1**, 151 (1902); Kaufmann und Meier, Physikal. Ztschr. **12**, 513 (1911); Tyndall, Physical Rev. **30**, 681 (1927); Steinberg, Physical Rev. **21**, 22 (1923); Sorensen, Physical Rev. **24**, 658 (1924); Edwards, Physical Rev. **29**, 321 (1927); Ingersoll und de Vinney, Physical Rev. **26**, 86 (1925); Ingersoll und Hanavalt, Nature **119**, 234 (1927); C. I. 2397 (1927).

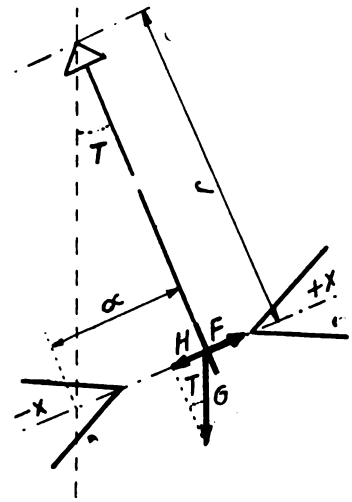
Digitized by Google

mangelung von Torsionsmagnetometern, wie sie Lewkonja[1]), Honda[2]) u. a. benutzt haben, zusammengestellt wurde, gestattete derartige Vergleiche vorzunehmen.



P = Probeblättchen
h = Höhe = Seitenlänge des Plättchens (10 mm)
Sch = Schneideaufhängung
H = r = Abstand Plättchen ÷ Schneide (200 mm)
N—S = Pole des Elektromagneten
S—s = Distanz der Polspitzen — = konst. = 25 mm.

Fig. 3.



F = Antrieb des Plätchens im Magnetfeld
G = Gewicht des Plättchens
T = Neigungswinkel des Magnetometers
α = Ablesung am Magnetometer.

Fig. 4.

Der Apparat arbeitet nach dem Kompensationsprinzip: Kompensiert wird die Kraft, mit welcher der magnetisierbare Probekörper in einem inhomogenen Magnetfeld angetrieben wird.

In der Verbindungsachse der beiden Polspitzen eines Elektromagneten wird als Probekörper ein dünnes, unmagnetisches Platin- oder Silberplättchen mit der darauf abgeschiedenen Ni-Folie unsymmetrisch aufgehängt und die Lage seiner Kante mit einem Leitz'schen Ablesemikroskop beobachtet. Als Maß für den Antrieb wird der Neigungswinkel α benutzt, um welchen das ganze Magnetometer gekippt werden muß, damit die Gewichtskomponente H des Plättchens vom Gewicht G in Richtung der Verbindungsachse der beiden Polspitzen dem Antrieb F das Gleichgewicht hält. (Fig. 4.) Diese Kompensation ermöglicht, innerhalb eines großen Meßbereichs bei allen Bestimmungen an der gleichen Stelle des Feldes zu arbeiten.

Der Probekörper wurde als kleines, dünnes Plättchen von 0,05 mm Dicke und 1 cm² Fläche ausgebildet, um hierdurch die Feldstörungen durch den Probekörper zu verringern und seine sämtlichen Stellen einem möglichst gleichen Felde auszusetzen.

Um verschiedene Mengen des Niederschlags und verschiedene Lagen (s — S vgl. Fig. 1) des Probekörpers relativ zum Felde berücksichtigen zu können, wurde an Hand von Eichkurven eine Arbeitsgleichung des Magnetometers[1])

$$\alpha = \frac{1}{4\pi}\left[2\left(\frac{1+4\pi\varkappa}{1+\eta\varkappa}\right)-1\right]\frac{r}{G}\cdot O\cdot\frac{\partial \mathfrak{H}_0^2}{\partial x}\cdot\Delta+\mathfrak{C}$$

abgeleitet. Außerdem wurde im Probekörper (Gewicht $G = G_1 + G_2$) das Verhältnis des Gewichtes der Unterlage (G_1), zu dem Gewichte des Niederschlages (G_2) so gewählt, daß einer Variation des Niederschlagsgewichtes um 0,1 mg eine Änderung des Ausschlags α von max. 0,1 ‰ entsprach.

In der Magnetometergleichung bedeutet:

α = Kippwinkel, um den das Magnetometer bis zur Kompensation des Antriebes des Probekörpers gekippt werden muß.

$\varkappa$ = Suszeptibilität des Probekörpers (Unterlage + Niederschlag).

η = Entmagnetisierungsfaktor der Form des Probekörpers.

r = Abstand des Aufhängepunktes des Probekörpers von der Verbindungslinie der Polspitzen.

$G = (G_1 + G_2)$ = Gewicht des Probekörpers = (Gewicht der Unterlage + Gewicht des Niederschlages).

O bzw. Δ = Oberfläche bzw. Dicke des Probekörpers.

$\frac{\partial \mathfrak{H}_0^2}{\partial x}$ = über die Ebene des Probekörpers genommener quadratischer Mittelwert der Feldstärkenänderung in Richtung der Verbindungsachse der beiden Polspitzen.

$\mathfrak{C}$ = Materialkonstante (Funktion des angelegten Feldes).

Hiermit ist ermöglicht, bei Messungen im gleichen Felde und an gleicher Feldstelle an Hand des Ausschlagwinkels α die Magnetisierbarkeit der Niederschläge direkt miteinander zu vergleichen.

Aus apparativen und experimentellen Gründen arbeitet das Magnetometer unter Luftzutritt zum Meßobjekt. Bei Messungen unter Luftabschluß, z. B. unter einem Flüssigkeitsspiegel, hätte zur Vermeidung der störenden Oberflächenspannung ein Elektrolysiertrog benutzt werden müssen, dessen Größe der Erzeugung genügend starker Felder Schwierigkeiten geboten hätte. Wurden die reaktionsfähigsten Nickelniederschläge nach ihrer Abscheidung sofort in das Magnetometer eingebracht, gemessen und dann bei abgeschaltetem Magnetfeld sich selbst überlassen, so zeigten sie auch nach Stunden in magnetischer Hinsicht keine sicher feststellbaren Veränderungen. Die Ablesungen schwankten nur

[1]) Ztschr. anorgan. Chem. 59, 301 (1908).
[2]) Ann. Physik 32 1003 (1910).

[1]) Ausführl. Ableitg. vgl. Oesterle, Diss. E. T. H. Zürich (1928).

Digitized by Google

sehr wenig; wurden z. B. Nickelniederschläge für jede Messung unter gleichen Bedingungen neu abgeschieden, so wichen die Werte nur 1 bis max. 3% voneinander ab, und die Ablesungen für den gleichen Niederschlag, der mehrere Male aus dem Magnetometer herausgenommen, wieder eingesetzt und dann gemessen wurde, schwankten um weniger als 0,5%. —

In der vorliegenden Ausführungsform gleicht die Magnetesierbarkeitsbestimmung der Methode, mit der Ingersoll und seine Mitarbeiter[1]) die besonderen magnetischen Eigenschaften von Ni-Filmen nachwiesen.

Ingersoll gelang es, durch Kathodenzerstäubung in einer Wasserstoff- oder Edelgasatmosphäre dünnste Ni-Folien bis zu $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke auf Glasunterlagen zu erzeugen, die, zwischen die Pole eines Elektromagneten eingehängt, sich als unmagnetisch erwiesen. Dieses Ergebnis wurde im Hinblick auf den Mechanismus der elektrolytischen Metallkristallisation bei den hier behandelten Versuchen von Anfang an im Auge behalten und bildete eine der ursprünglichen Anregungen zu ihnen. Denn wenn es gelang, bei der elektrolytischen Ni-Abscheidung in den ersten Niederschlagsschichten ebenfalls ein Fehlen der Magnetisierbarkeit festzustellen, so hätte damit in Bezug auf den Zustand der Nickelatome kurz vor ihrem Eingehen in den Niederschlag eine Analogie zwischen der Filmbildung bei der Elektrolyse einerseits, bei der Kathodenzerstäubung anderseits angenommen werden können. Es ergäbe sich hieraus eine weitere Berechtigung dafür, die Auffassung von Volmer[2]), „daß die einem Gitter anzugliedernden Bestandteile zunächst noch in einem Zustand kinetischer Beweglichkeit als Adsorptionsschicht an der Kristallfläche vorhanden sind", auch auf die elektrolytischen „Kristallisationsvorgänge" zu übertragen.

Schon hier mag bemerkt werden, daß dieser Beweis nicht erbracht werden konnte.

III. Versuche.

A. Allgemeine Bedingungen der Elektrolyse.

Als Kathoden dienten Pt- oder Ag-Plättchen, die vor jedem Versuch in gleicher Weise sorgfältig gereinigt, geglättet und geglüht wurden; ihre Form und Größe war durch das Magnetometer bestimmt (s.o.). Als Anoden kamen anfänglich technische Rein-Ni-Bleche zur Verwendung, später, als die Wirkung von Verunreinigungen aus dieser Quelle erkannt war, reinste elektrolytische Niederschläge, die vor jeder Versuchsserie aus Fe- und Co-freien $NiSo_4$-Lösungen neu hergestellt wurden.

Soweit nichts besonderes angegeben wird, war die kathodische Stromdichte $D_k = 25$ mA/cm², die Elektrolysendauer $t = 3$ min. und die Abscheidungstemperatur = 18 bis 20° C.

Zur Verminderung der Konzentrationspolarisation wurde die Flüssigkeit an der Kathode durch durchperlenden Stickstoff bewegt. $D_k = 25$ mA/cm² war unter den gewählten Bedingungen die höchst zulässige Stromdichte, bei der noch gleichmäßige, zusammenhängende Kathodenüberzüge erhalten werden konnten.

Zur Herstellung der verschiedenen Elektrolyte diente eine 2 n-$NiCl_2$-Lösung als Urlösung, die von Fall zu Fall durch verschiedene Zusätze verdünnt wurde.

Die Zusätze bestanden aus:

a) Acetatpufferlösung nach Walpole[1]).
(Kontrolle der Konstanz des P_H vor und nach jeder Versuchsserie.)

b) Acetatpufferlösungen + minimalste Gelatinemengen.
(Konzentration der Gelatine im Elektrolyten ca. 0,0003%).

c) NH_4Cl-Lösung.
(Konzentration im Elektrolyten = n-NH_4Cl).

d) H_3BO_3-Lösung.
(Konzentration im Elektrolyten = 0,5% H_3B_3).

e) Acetatpufferlösung + willkürliche Verunreinigungen (z. B. Fe).

Der $NiCl_2$-Elektrolyt, den auch schon Kohlschütter und Jakober benutzt haben, besitzt für diese Versuche gegenüber dem $NiSO_4$-Elektrolyten einige Vorteile. Da in ihm die Anoden aktiv in Lösung gehen, kann während der Elektrolyse die Ni-Konzentration nahezu konstant gehalten werden. Ferner können aus ihm, infolge seiner höheren H'-Konzentration und seiner geringen Neigung zur Selbstkomplexbildung[2]) leicht kristalline Ni-Niederschläge gewonnen werden. Er ermöglicht aber ebenso leicht, durch kleinste Badzusätze feinteilige, glänzende Niederschläge entstehen zu lassen.

B. Beobachtungen.

Zur Erleichterung der Übersicht sind hier zunächst die hauptsächlichsten Niederschlagstypen zusammengestellt, wie sie sich unter den verschiedenen Abscheidungsbedingungen ergeben haben, und die von mir für sie benutzten Bezeichnungen aufgeführt. (Tab. 1.)

1. Ruhepotential und Magnetisierbarkeit dünner Nickelschichten.

a) Acetatgepufferter $NiCl_2$-Elektrolyt. In Tab. 2 und Fig. 5 sind die Ruhepotentiale (E_h) und Magnetometerausschläge (d) zusammengestellt, die für die Niederschläge aus acetatgepufferten n-$NiCl_2$-Lösungen von verschiedener H'-Konzentration erhalten wurden.

[1]) Ingersoll und de Vinney, Phys. Rev. **26**, 86 (1925); Ingersoll und Hanavalt, Nature **119**, 234 (1925).

[2]) Ztschr. physikal. Chem. **102**, 267 (1922).

[1]) Journ. chem. Soc. London **105**, 2501 (1914).

[2]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 183 (1923).

Digitized by Google

Tab. 1

Haupttypen der auf Pt-Kathoden niedergeschlagenen Nickelschichten (Dicke $\leqq 2 \cdot 10^{-4}$ cm), geordnet nach wachsender Teilchengröße des abgeschiedenen Metalles.

Zunehmende Teilchengröße.

1. (Gelatine-)Glanz-Ni, Bezeichnung: „Glanz-Ni I".

Abscheidungsbedingungen:
Elektrolyt: n-$NiCl_2$-Lösung, acetatgepuffert, $p_h \leqq 4{,}5 \div 5 \div (6)$
Zusatz von 0,0003% Gelatine
Badtemp. = 18°. $D_k = 25$ mA/cm².

Beschaffenheit des Niederschlages:
metallischer Hochglanz (Spiegel), braunstichig bis braun-violett;
Struktur mikroskopisch nicht auflösbar;
kontraktionsfähig;
hochdisperser, rel. stabiler (vgl. Nr. 2) Niederschlag;
Dispersionsmittel: Durch Schutzstoff kolloid gehaltenes Ni-Hydroxyd.

2. (NH_4Cl-)Glanz-Ni, Bezeichnung: „Glanz-Ni II."

Abscheidungsbedingungen:
Elektrolyt: ln-$NiCl_2$-Lösung;
acetatgepuffert, $p_h \approx 3{,}4$;
Zusatz von NH_4Cl (ln-NH_4Cl);
frei von Schutzkolloiden;
Badtemp. = 18°. $D_k = 25$ mA/cm².

Beschaffenheit des Niederschlages:
metallischer Glanz (Spiegel) (geringer als bei Nr. 1), blau-violett;
Struktur an der Grenze der mikroskopischen Auflösbarkeit;
stark kontraktionsfähig;
disperser, rel. wenig stabiler Niederschlag;
Dispersionsmittel: geringe Mengen Ni-Hydroxyd.

3. (schwach-)kristallines Ni, Bezeichnung: „Kristall-Ni I".

Abscheidungsbedingungen:
Elektrolyt: ln-$NiCl_2$-Lösung;
acetatgepuffert, $p_h \leqq 4{,}5$;
keine Zusätze von Schutzkolloiden oder NH_4Cl.
Badtemp. = 18°. $D_k \leqq 25$ mA/cm².

Beschaffenheit des Niederschlages:
Matt-Glanz;
metallisch grau;
körnig-kristall. Metallabscheidung, durchsetzt von kleinen, grünlichen Flecken von Hydroxyd;
geringe Kontraktionsfähigkeit;
grob disperser, rel. stabiler Niederschlag;
kein eigentliches Dispersionsmittel.

4. (stark-)kristallines Ni, Bezeichnung: „Kristall-Ni II".

Abscheidungsbedingungen:
Elektrolyt: ln-$NiCl_2$-Lösung;
acetatgepuffert, $p_h \leqq 4{,}5$;
keine Zusätze von Schutzkolloiden oder NH_4Cl.
Badtemp. = 80 bis 90°. $D_k = 25$ mA/cm².

Beschaffenheit des Niederschlages:
metallisch grau-weiß glitzernd;
kristallin;
stark strukturiert. Abscheidungen an kristallographisch besonders ausgezeichneten Stellen der Unterlage (marmoriert);
verschwindende Kontraktionsfähigkeit;
gröbst disperser, rel. stabiler Niederschlag,
kein eigentliches Dispersionsmittel.

Tabelle 2.

Elektrolyt: 0,925 n-$NiCl_2$, accetatgepuffert.
$D_k = 25$ mA/cm²; t = 3 min; Temp. = 16°; Pt-Kathode.

P_H	Ruhepot. E_h mV	Magn.-Ausschl.[1]) Einstellung: S 1758, J = 0,5	Beschaffenheit des kath. Niederschlages
2,45	+ 36,4	2,75	krist.-Ni
3,6	+ 18,1	2,85	„
4.34	— 21,7	2,9	„
4,7	— 161,7	0,8	nur an einigen, wenigen Stellen krist-Ni. Sonst über ganze Elektrode Netzwerk dünner, grüner Kristalle. Stark sichtbare H_2-Entwicklung.
5,85	+ 8,9	0,1	Niederschlag grün. Stellenweise schwarze Flecken, selten einzelne Metallkörnchen. Überaus starke H_2-Entwicklung, derart, daß Lösung getrübt.

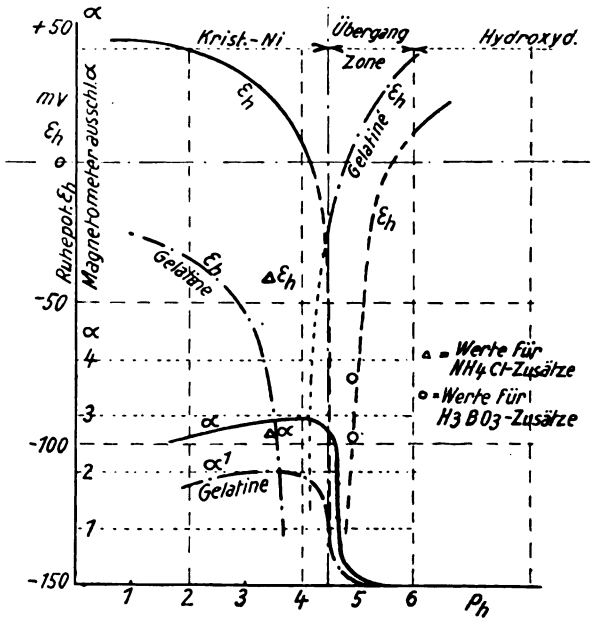


Fig. 5.

In dem erfaßten P_H-Gebiet lassen sich 3 Zonen unterscheiden (vgl. Fig. 5). Die 1. Zone wird nach oben durch $P_H = 4{,}5$ abgegrenzt. In ihr wird ohne beobachtbare H_2-Entwicklung reines Metall, und zwar sichtbar kristallin, doch mit steigendem P_H immer feinteiliger, abgeschieden. Nach der Elektrolyse zeigen sich Trübungen im Elektrolyten, die sich langsam zu Boden setzen. Bei $P_H = 4{,}5$ beginnt die 2. Zone, eine Art Übergangszone. In diesem Gebiet wird kathodische H_2-Entwicklung sichtbar und die Metallabscheidung ist von einer deutlichen Ausscheidung von Ni-

[1]) Einstellung des Magnetometers:
S 1758 = Lage des Probekörpers in bezug auf die Pole des Elektromagneten (vgl. Fig. 1)
J = 0,5 (A) = dessen Erregungsstrom.

Digitized by Google

Hydroxyd[1]) begleitet, das anfangs kleinfleckig, dann aber mit steigendem P_H immer schuppiger die Kathodenfläche überzieht. Anfänglich ist noch ein körniger, ziemlich dichter Metall-Niederschlag zu erkennen, der aber immer lichter wird, in dem Maße wie die P_H-Zahl steigt und die Hydroxydabscheidung zunimmt. Bald können nur noch wenige Metallkörnchen ausgezählt werden, und schließlich verschwinden bei dem Grenzwert $P_H = 6$ auch diese.

Mit dieser Grenze wird die 3. Zone erreicht, jene der reinen Hydroxydabscheidung.

Im Gebiete der kristallinen Metallabscheidung besitzen die Niederschläge relativ edle, aber scharf ausgeprägte, reproduzierbare Ruhepotentiale und erzeugen deutliche Magnetometerausschläge. Mit dem Eintritt in die Übergangszone fallen die Magnetometerausschläge steil ab, um schließlich bei überwiegendem Hydroxydgehalt des Niederschlages sich dem Nullwert zu nähern. Gleichzeitig unterliegen die Ruhepotentiale starken Schwankungen, sind immer schwieriger reproduzierbar, bis oberhalb $P_H = 6$ wieder oxydische Potentialwerte gemessen werden.

Die Lage der Zonen in bezug auf die P_H-Skala ist nicht fest, sondern variiert mit dem $Ni^{..}$-Gehalt und der Zusammensetzung des Elektrolyten. Mit zunehmender $Ni^{..}$-Konzentration verschieben sich alle Zonen nach links, d. h. nach dem Gebiete größerer $H^{.}$- oder kleinerer OH'-Konzentration.

b) Kleinste Gelatinezusätze zu obigem Elektrolyten genügen, um ihn für die Erzeugung hochglänzender, zusammenhängender Niederschläge (Glanz-Ni I) zu befähigen. (Tab. 3a und 3b.)

[1]) Betr. Hydroxydabscheidung vgl. Foerster, Ztschr. Elektrochem. **33**, 406 (1927): Die Bezeichnung „Hydroxyd" umfaßt hier zugleich etwa gebildetes basisches Salz, mit dem infolge der Verwendung des Acetatpuffers zu rechnen ist.

b) ohne Gelatinezusatz.

P_H	Ruhepot. E_h mV	Magnetomet.-Ausschl. Einstell.: S17 s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlages	Feste Ausscheidungen im Bad nach Elektrolyse
2,45	+ 38	2,75	kristallin, glitzernd, hell metall. grau	+
2,58	+ 33	2,8	do.	+
4,34	— 21,7	2,92	do.	+
4,39	— 22	2,9	kristallin, glitzernd, nicht mehr zusammenhängende Schicht.	+
4,67	— 158	1,0	wenige Körnchen krist.-Ni, Netzwerk, dünner, grüner Kriställchen. Starke H_2-Entwicklung, feine, dichte Bläschenbildung.	—
5,94	+ 9	0,1	Stark grüne, matte, dichte Schicht, darin wenige Metallkörnchen. Sehr starke, feine H_2-Entwicklung, daß Lösung davon trüb.	—

Bei diesen Versuchen fällt auf, wie unterhalb $P_H = 4{,}5$ mit dem Zusatz von Gelatine, an der Kathode augenblicklich Glanz-Ni-Niederschläge abgeschieden werden, deren Feinteiligkeit sich in ihrem Aussehen, in kleineren Magnetometerausschlägen (bei gleicher Niederschlagsmenge) und in unedleren Potentialen äußert. Die in gelatinefreien Elektrolyten beobachtete Bildung von Trübungen und Bodensatz bleibt aus. Sobald aber der Wert $P_H = 4{,}5$ in steigendem Sinne überschritten wird, verschwindet die Gelatinewirkung an der Kathode, und eine Niederschlagsbildung setzt ein — z. T. kristallin, z. T. hydroxydisch —, die derjenigen gleicht, die bei den selben P_H-Werten in der gelatinefreien Lösung

Tabelle 3a.

Elektrolyt: 0,925 n-$NiCl_2$, acetatgepuffert.
$D_k = 25$ mA/cm²; t = 3 min; Temp. = 16—18°; Pt-Kathode.
a) mit Gelatinezusatz (Gelatinegehalt = ca. 0,0003%).

P_H	Ruhepot. E_h mV	Magn.-Ausschl. Einstellung: S17 s8, J = 0,5	Beschaffenheit des Niederschlages		Feste Ausscheidungen im Bad nach Elektrolyse
2,45	—	—	—	—	(—)
2,58	— 40	1,9	metall. grau-blau glänzender Niederschlag (nicht Hochglanz)	ohne Schaumbildung an Kath. oder Anode	(—)
4,34	—	—	—	—	
4,39	— 133	1,75	hochglänzender, bräunlich spiegelnder Niederschlag. Wenige große H_2-Bläschen haften an der Kathode.	An der Kathode haften Gasbläschen.	—
(4,52)	—	—	bräunlich glänzender, spiegelnder Niederschlag, darin einzelne Flecken von krist.-Ni.	An der Anode haften Gasbläschen.	—
4,67	— 12,7	0,4	Netzwerk grüner, dünner Kriställchen. Darin fleckenhaft verteiltes Krist.-Ni. Starke H_2-Entwicklung, feine, dichte Bläschenbildung (haften nicht!)	Gelatine-Schaum an der Anode.	—
4,59	+ 35,7	0,15	grüne, matte, schuppige Schicht. Sehr starke H_2-Entwicklung in feinen Bläschen.	Starke Gelatine-Schaumbildung an der Anode.	—

Digitized by Google

erhalten wurde. Zugleich erscheinen, hervorgerufen durch die Gelatine, an der Anode kleine, festsitzende Gasbläschen, die, bei steigendem P_H an Zahl stark zunehmend, zu weiß-grünlichen Schaumgebilden führen. M. a. W. mit steigenden P_H, d. h. mit sinkender H^+-Konzentration wird die Gelatine umgeladen, und ihr Wanderungssinn kehrt sich um.

Durch den Gelatinezusatz verschieben sich in der kurvenmäßigen Darstellung (Fig. 5) die Zonen nach links, in Richtung abnehmender OH^--Konzentration: Die Bildung der glänzenden, hochdispersen Niederschläge tritt schon bei P_H-Werten ein, die in gelatinefreier Lösung noch lange nicht zur Ausscheidung von Hydroxyd ausgereicht hätten.

Durch Steigerung des Gelatinezusatzes (bis 1%) werden Niederschlagsformen erhalten, an denen der Einfluß des kolloiden Lösungsbestandteils immer stärker hervortritt. Man gelangt zu den eigentlichen, immer stark gelatinehaltigen Überzügen, die in der Praxis als „Glanz-Metall" bezeichnet werden und wie ein verfestigter Schmelzfluß aussehen. Letztere unterscheiden sich aber von den hier untersuchten Schichten, die bei kleinem Gelatinezusatz entstehen, noch sehr wesentlich. Meine Versuche betreffen vor allem die Beeinflussung der Metallabscheidung durch gleichzeitige Hydroxydbildung in kolloidfreien Elektrolyten. Von den Schichten, wie sie hierdurch entstehen, sind die in gelatinearmen Lösungen erzeugten nur eine Abart (s. u.).

c) Aus dem NH_4Cl-haltigen $NiCl_2$-Elektrolyten entstanden ohne sichtbare H_2-Entwicklung ähnliche, bläulich, violett, spiegelnde, kontraktionsfähige Kathodenüberzüge, wie sie durch Gelatinezusätze hervorgerufen wurden. Im Vergleich mit den durch Gelatinezusatz erzeugten Niederschlägen erwiesen sie sich jedoch als gröber dispers. (Tab. 4.)

Tabelle 4.

	Glanz-Ni durch NH_4Cl-Zusatz $P_H = 3{,}48$	Glanz-Ni durch Gelatinezusatz $P_H = 3{,}48$
Aussehen	bläulich spiegelnd Matt-Glanz Körnung eben noch wahrnehmbar	braun-violett spiegelnd Hoch-Glanz optisch nicht auflösbar (Körnung nicht wahrnehmbar)
Ruhepot.	$E_h = -42{,}3$ mV	$E_h = -80$ mV
Magnetometer-Ausschlag Einstellung S 17 s 8, J = 0,5	2,7	2,0

d) Zusätze von H_3BO_3 vermochten kein Glanz-Ni zu erzeugen, sondern verschoben nur die Übergangszone Kristall-Ni/hydroxydische Abscheidung zu größern P_H-Werten (vergl. Fig. 5).

e) Verunreinigungen des Elektrolyten durch geringe Fe-Mengen bei Verwendung von technischen Ni-Anoden, begünstigten, namentlich bei Gegenwart von Gelatine, die Bildung von Glanz-Ni-Niederschlägen. Die hierzu notwendigen P_H-Werte sind kleiner als bei Verwendung von reiner $NiCl_2$-Lösung[1]).

2. Kontraktion der Schichten während der Bildung.

a) Die Kontraktionsfähigkeit war bei den kristallinen Niederschlägen — Kristall-Ni I & II — am geringsten und nahm mit zunehmender Dispersität des Niederschlages zu (Tab. 5 Fig. 6).

Tabelle 5.

Kontraktionsfähigkeit verschiedener Ni-Arten. Gemessene Kontraktion gleicher Lamellen nach 10 min langer Abscheidung bei gleicher Temp. und Stromdichte. (t = 10 min; T = 20° C; D_k = 5 mA/cm²) Kontraktion (in Skalenteilen)

P_H	1 n-$NiCl_2$ + Acetatpuffer	1 n-$NiCl_2$ + Acetatpuffer + Gelatine ca. 0,0003%	1 n-$NiCl_2$ + n-NH_4Cl + Acetatpuffer	1 n-$NiCl_2$ + n-NNuCl + Acetatpuffer + Gelatine 0,0003%
2,45	2,5	—		
2,58	2,55	9,1		
3,43	2,8 Krist.-Ni I	8,9 Glanz-Ni I	11,3 Glanz-Ni II	(15,3) (Glanz-Ni II)
3,47	(2,85)	9,9		
4,33	2,66	11,6		
4,45	2,25	11,7		
4,67	1,3	4,6		
4,7	1,2	(3,8)		
5,85	0,1 Abfall infolge starker Hydroxydbildung.	— Abfall infolge Wanderung der Gelatine an die Anode und starker Hydroxydbildung.		

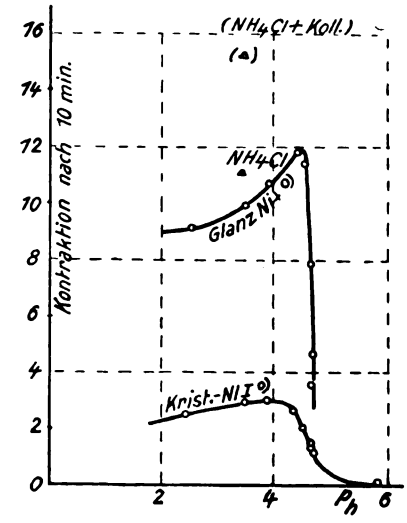


Fig. 6.

Als Funktion der P_H-Werte aufgetragen (Fig. 6) zeigen die Kontraktionskurven den gleichen Verlauf

[1]) Vgl. auch: Foerster, Ztschr. Elektrochem. **33**, 419 (1927).

Digitized by Google

wie die Kurven der Magnetometerausschläge (Fig. 5). Im Gebiet der Übergangszone $P_H = 4{,}5 \div 6$, bei überwiegender Hydroxydabscheidung, brechen sämtliche Kurven steil ab.

Es liegt nahe, auch die im Vergleich zu Kristall-Ni kleineren Magnetisierungswerte des Glanz-Ni einem geringeren Gehalt an metallischem Ni zuzuschreiben. Dies mag z. T. berechtigt sein; dafür aber, daß noch andere Faktoren für die kleineren Magnetisierungszahlen maßgebend sind, sprechen die Umwandlungsversuche und das Verhalten der Niederschläge gegenüber Säuren (vgl. unter 3).

b) Kleine Gelatinezusätze vermehrten die Kontraktionsfähigkeit der Niederschläge durch Erhöhung ihrer Dispersität, während größere Zusätze (Gehalt des Elektrolyten an Gelatine ca. 1%) sie heruntersetzten.

c) Zusätze von NH_4Cl erzeugten Niederschläge, die durch ihre außergewöhnlich hohe Kontraktionsfähigkeit auffielen, und dadurch im Hinblick auf ihre ziemlich grobe Dispersität gegenüber den anderen Niederschlägen eine Ausnahme bildeten, worauf noch zurückzukommen ist.

d) Zusätze von H_3BO_3 hatten keinen besonderen Einfluß auf die Kontraktionsfähigkeit; die Erhöhung entsprach lediglich der durch den Zusatz hervorgerufenen P_H-Verschiebung des Elektrolyten.

3. Verhalten der Niederschläge gegenüber mechanischen Beanspruchungen, magnetischen und thermischen Einflüssen.

Gemeinsam ist den Niederschlägen die Eigentümlichkeit, daß sie unter äußeren Einwirkungen Eigenschaftsänderungen erfahren, die allerdings in den meisten Fällen teilweise wieder rückgängig gemacht werden können; sie differenzieren sich dagegen in bezug auf den Grad, in dem sich die Umwandlungen geltend machen.

Mechanische Beanspruchungen wurden durch Glätten des Niederschlags oder durch Hin- und Herbiegen der Elektrode mitsamt der darauf abgeschiedenen Schicht über einem Dorn von bestimmtem Krümmungsradius vorgenommen.

Im letzteren Falle blieben die Verhältnisse qualitativ dieselben, gleichviel ob der Niederschlag zuerst auf ebener Elektrode abgeschieden und diese dann gebogen wurde, oder ob umgekehrt verfahren wurde. Die Wirkung des Biegens einer während der Elektrolyse gestreckt gehaltenen Schicht kann als in derselben Richtung liegend betrachtet werden wie die der spontanen Kontraktion bei einseitiger Abscheidung auf einer biegsamen Elektrode, wenn diese als die Folge der nachträglichen Veränderung einer zuerst in höherer Dispersität gebildeten, festhaftenden Schicht auf der Kathode angesehen werden darf.

Beim Vergleich zeigten die verschiedenen Niederschlagstypen gegenüber gleichen Beanspruchungen folgende Änderungen im magnetischen Verhalten:

a_1) Niederschläge aus stark gelatinehaltigem Elektrolyten	verschwindend kleine Magnetisierbarkeitserhöhung.
a_2) Niederschläge (Glanz-Ni I) aus schwach gelatinehaltigem Elektrolyten (0,0003%)	schwache Magnetisierbarkeitserhöhungen.
b) Niederschläge (Glanz-Ni II) aus NH_4Cl-haltigem Elektrolyten	mittelstarke Magnetisierbarkeitserhöhungen.
c) Die kristallinen Niederschläge (Kristall-Ni I u. II)	starke Magnetisierbarkeitserhöhungen.

Die Erhöhung der Magnetisierbarkeit war stets mit einer Verschiebung des Ruhepotentiales zu positiveren Werten verbunden. Die Niederschläge verhalten sich somit anders als erschmolzene Metalle, die nach mechanischen Beanspruchungen unedlere Potentiale und kleinere Magnetisierbarkeit aufweisen.

Mit der Aufhebung der Deformation, d. h. sobald der Elektrode wieder die ursprüngliche Gestalt gegeben wurde, ging die Magnetisierbarkeit wieder auf kleinere Werte zurück. Die anfänglichen kleinen Werte für den undeformierten Zustand wurden aber nicht mehr erreicht.

Bearbeitung der Schichten z. B. durch Glätten gab eine anfängliche Erhöhung gefolgt von einer Erniedrigung der Magnetisierbarkeit, z. B.

zunehmende Bearbeitung →

Magnetometerausschläge: 0,8 → 7,5 → 0,8

1,2 → 4,5 → 6,5 → 18,0 → 4,5

Man wird nach sonstigen Erfahrungen über die Abhängigkeit des Verhaltens ferromagnetischer Körper von den Zustandsbedingungen diese Beobachtungen dahin deuten dürfen, daß die anfängliche Erhöhung der Magnetisierbarkeit hier einer Verdichtung des Niederschlages, die nachfolgende Erniedrigung einer Auflockerung und Desorientierung der kristallinen Niederschlagsbestandteile zuzuschreiben ist.

Kathodische Polarisation der Niederschläge in 2 n-H_2SO_4 erniedrigte ihre Magnetisierbarkeit; es entspricht dies der Dehnung der Niederschläge, welche Kohlschütter und Jakober bei kathodischer Polarisation beobachten konnten.

Durch Einbringen der Niederschläge in starke Magnetfelder wurde ihre Magnetisierbarkeit erhöht. Die Erhöhung blieb auch nach Aufheben des Feldes erhalten (Tab. 6b).

Starker remanenter Magnetismus, wie er namentlich bei Eisenniederschlägen auftritt[1]) konnte nicht beobachtet werden. Eine Erniedrigung der Magnetisierbarkeit trat erst wieder bei mechanischer Bearbeitung der Niederschläge ein; darauffolgende Magnetisierung erhöhte sie aufs neue und mechanische Bearbeitung erniedrigte sie wieder. Dieses

[1]) Sorensen, Physical Rev. **24**, 658 (1924); Tyndall, Physical Rev. **30**, 681 (1927).

Digitized by Google

Spiel der Magnetisierung und Entmagnetisierung konnte beliebig oft wiederholt werden, doch waren die sich bei ersterer einstellenden Werte stets kleiner als die anfänglich erreichten (Tab. 6c).

Die Magnetisierbarkeit des Glanz-Ni blieb stets hinter der des Kristall-Ni zurück. Erst nach Erhitzung in N_2- oder H_2-Atmosphäre, stellten sich bei beiden wesentlich größere, aber annähernd gleich hohe Werte ein (Tab. 6a, 6b).

Bei längerem und stärkerem Erhitzen in N_2-Atmosphäre schienen sich die Niederschläge trotz der angestrebten Fernhaltung von O_2 zu oxydieren; sie zeigten Anlauffarben und ihre Magnetometerausschläge fielen mehr oder minder stark ab. Bei Verwendung von H_2 an Stelle von N_2 verschwanden wohl die Anlauffarben, aber die Unregelmäßigkeit der Erniedrigungen blieb erhalten.

Erhitzen im Sauerstoffstrom oxydierte sämtliche Niederschläge, und die Magnetometerausschläge wurden verschwindend klein.

Tabelle 6a.

Umwandlung durch Erhitzen (Wasserstoff-Atmosphäre).

	Magnetometerausschl. Glanz-Ni II auf Ag	Einstellg.: Sr78, J = 0,5. Krist-Ni I auf Ag[78]
vor Erhitzen	2,25	3,1
30′ langes Erhitzen im H_2-Strom über 360°	26,3	7,8 26,1

Tabelle 6b.

Umwandlung durch magn. Feld.

	Magnetometerausschl. Glanz-Ni II auf Ag	Einstellg.: Sr78, J = 0,5. Krist-Ni I auf Ag[77]
vor Magnetisierung	2,7	4,1
nach Magnetisierung	12,0	17,6
30′ langes Erhitzen im N_2-Strom und nachträgl. Magnetisierung	42,2	41,9

Tabelle 6c.

Einfluß äußerer Einwirkungen auf die magnetischen Eigenschaften von Krist.-Ni I (auf Ag[79]).

Art der Einwirkung	Magnetometerausschläge Einstellung: Sr78, J = 0,5.
1. nach der Abscheidung	2,5
2. 30′ langes Erhitzen im N_2-Strom über 360° (ca. 420°)	12,4
3. mech. Beanspruchung (Biegen)	3,0
4. 15′ langes Erhitzen im N_2-Strom über 360°	7,1
5. starkes Magnetfeld	28,0
6. mech. Beanspruchung	7,1
7. starkes Magnetfeld	22,4
8. mech. Beanspruchung	7,1
9. Magnetfeld	21,3
10. mech. Beanspruchung	7,1
11. Magnetfeld	22,0
"	.
"	.
"	.

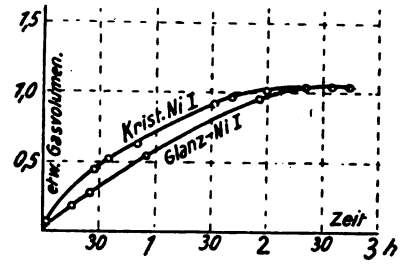
Die Gleichheit der Magnetometerausschläge, welche die verschiedenen Niederschläge nach dem Erhitzen aufweisen, dürfte ein Beweis dafür sein, daß die Unterschiede in den Magnetometerausschlägen bei nichterhitztem Glanz- und Kristall-Ni nicht die Folge verschiedener Mengen abgeschiedenen Metalles sind, sondern daß sie den verschiedenen Strukturen der Niederschlagsarten zugeschrieben werden müssen.

Auch die Gasmengen, die beim Lösen der Niederschläge in Säuren (Fig. 5) entwickelt werden, sprechen dafür, daß in beiden Fällen die gleichen Mengen Metall vorliegen.

In Mineralsäuren lösten sich die nicht erhitzten Glanz-Ni-Niederschläge langsamer als die Kristall-Ni-Niederschläge.

Zahlenmäßig ließ sich diese Erscheinung in einem besonderen Apparat zur Messung kleinster Gasmengen feststellen.

Gleich schwere Niederschläge wurden in HCl (spez. Gew. 1, 12) gelöst und die dabei entwickelte Gasmenge bestimmt (Abb. 7). Die letztere war in beiden Fällen gleich; es waren daher auch ursprünglich gleiche Mengen metallischen Nickels vorhanden.



Zeitlicher Verlauf der entw. H_2-Menge beim Lösen von Kristall- und Glanz-Nickel in HCl (spez. Gew. 1,12).
Fig. 7.

4. Einfluß der Schichtdicke.

Mit wachsender Dicke ändern sich die Eigenschaften eines Niederschlages. Art und Beschaffenheit der Unterlage, auf der die Abscheidung erfolgt, wirken naturgemäß bei der Niederschlagsgestaltung nur in beschränktem Maße und mit abnehmender Intensität fort. Von Schicht zu Schicht ändern sich daher die Abscheidungsbedingungen und dementsprechend auch die Struktur. Hierdurch wieder treten mechanische Spannungen auf, die den Niederschlag zu kontrahieren suchen oder sogar zu Rißbildung führen, und solche Strukturunterschiede und innere Spannungen müssen sich auch in unterschiedlicher Magnetisierbarkeit äußern. In den Kurven Fig. 8 und 9 sind Ruhepotential und Magnetisierbarkeit von Glanz- und Kristall-Ni als Funktion der Schichtdicke bei gleichen Abscheidungsbedingungen aufgetragen.

Zum Vergleich sind die „theoretischen" Kurven der Magnetometerausschläge eingezeichnet, die sich gemäß der oben angeführten

Digitized by Google

Magnetometergleichung[1]) unter der Annahme berechnen lassen, daß die Magnetisierungsverhältnisse des Niederschlages von den ersten dünnen Schichten an (ca. $1{,}5 \cdot 10^{-4}$) beim Übergang zu größeren Schichtdicken konstant bleiben. Die Schichtdicken wurden in üblicher Weise bestimmt. Dem Niederschlag wird das spez. Gewicht des kompakten Metalles zugeschrieben und hiermit bei bekannter Menge und gegebener Fläche (Elektrodenfläche) die Schichtdicke berechnet.

Der Unterschied der beiden Niederschlagstypen tritt in den Kurven deutlich hervor. Im Gebiet der kleinen Schichtdicken sind die Unterschiede am schärfsten, verwischen sich aber immer mehr mit dem Übergang zu größeren Dicken.

Das leicht kontrahierbare Glanz-Ni-II wechselt unter Rißbildung seine ursprünglichen Magnetisierungsverhältnisse, entfernt sich immer mehr von der „theor. Magnetisierungskurve", um schließlich einen ähnlichen Verlauf wie derjenige des Kristall-Ni-I zu nehmen.

Der Wechsel des Kurvencharakters bei Schichtdicken von ca. $4 \cdot 10^{-4}$ cm dürfte den kritischen Schichtdicken entsprechen, die schon von Maurain[2a]), Bozorth[2b]), Ingersoll[2c]), Sorensen[2d]), Edwards[2e]), u. a. beobachtet worden sind. Im Gegensatz zu den genannten Arbeiten ergab sich hier nicht eine scharf ausgeprägte Grenze, sondern der Wechsel des Charakters der Niederschläge schien sich in einem größeren Gebiet von der Größenordnung 10^{-4} cm zu vollziehen.

Unmagnetische, elektrolytisch hergestellte Ni-Filme, wie sie Ingersoll durch Kathodenzerstäubung erhalten hatte, traten bei den hier verwendeten Elektrolyten und Versuchungsbedingungen nicht auf. Wohl waren die Niederschläge nur schwach magnetisierbar und konnten zu stark magnetisierbaren umgewandelt werden, nie aber waren sie unmagnetisch. Dafür, daß unmagnetische, elektrolytisch hergestellte Filme noch in dem Gebiet der kleinsten Schichtdicken unterhalb 10^{-5} cm möglich sind, ist keine große Wahrscheinlichkeit vorhanden.

Ich gebe schließlich noch einige Debye-Scherrer-Aufnahmen von Nickelschichten wieder, die unter denselben Bedingungen wie die im vorstehenden behandelten auf dünnen Dichten niedergeschlagen wurden.

Die Verbreiterung der Ni-Linien in den Aufnahmen 2 und 3 (Fig. 10) gegenüber derjenigen der Aufnahme 1 bestätigt die Abstufung der Dispersität, nach der die Schichten in Tabelle 1 (S. 510) nach anderen Merkmalen klassifiziert wurden.

Dem Diagramm (Aufnahme 4) eines mehrmals

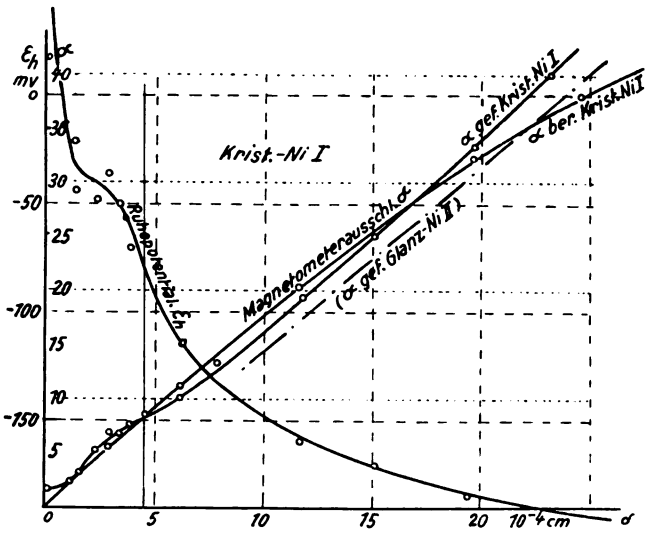


Fig. 8.

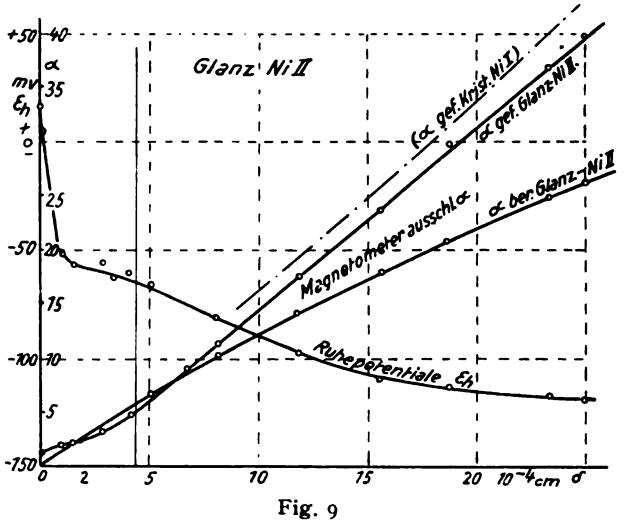


Fig. 9

hin und hergebogenen Glanz-Ni-I ist zu entnehmen, daß die mechanische Einwirkung keine merkliche irreversible Vergrößerung der Kristallite veranlaßt.

IV. Ergebnisse.

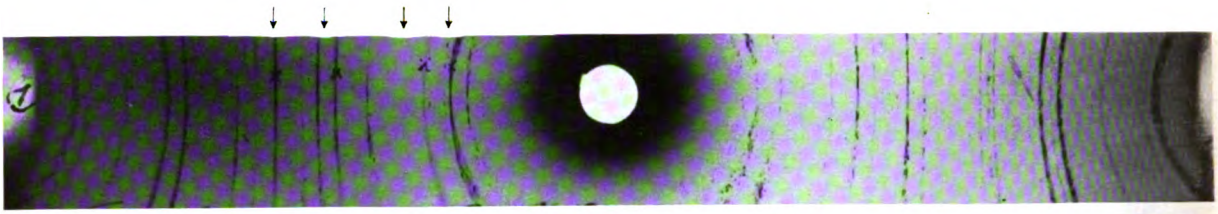
1. Wie in der Einleitung dargelegt wurde, bezweckten die hier mitgeteilten Versuche, zu verfolgen, was für einen Einfluß auf die Gestaltung eines elektrolytischen Niederschlags solche Vorgänge haben, die zwangsläufig mit der Metallabscheidung verbunden sind, weil sie sich als natürliche Folge aus den chemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe und den Reaktionsbedingungen ergeben.

Derartige Wirkungen treten erfahrungsgemäß besonders ausgeprägt bei Metallen auf, die ein großes Kristallisationsvermögen und die Neigung haben, in lockeren Aggregaten in den Raum zu

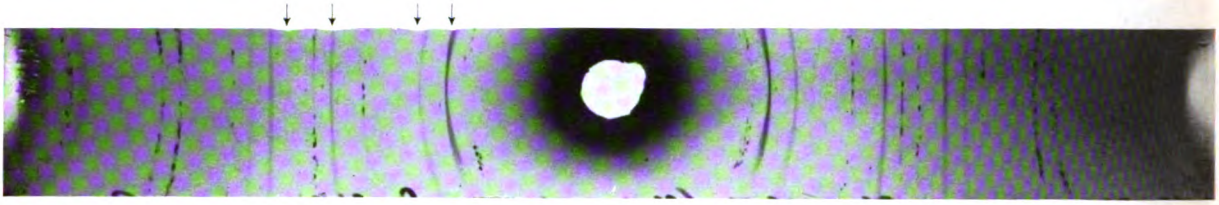
[1]) Vgl. Anmerkung 1, Seite 510.

[2]) Vgl. Arbeiten von: a) Maurain, Journ. Phys. **1**, 151 1902); b) Bozorth, Ztschr. Elektrochem. **33**, 21 (1927); c) Ingersoll, Physical. Review, **26**, 86; d) Sorensen, Physical. Review, **24**, 658 (1924); e) Edwards, Physical. Review, **29**, 321 (1927).

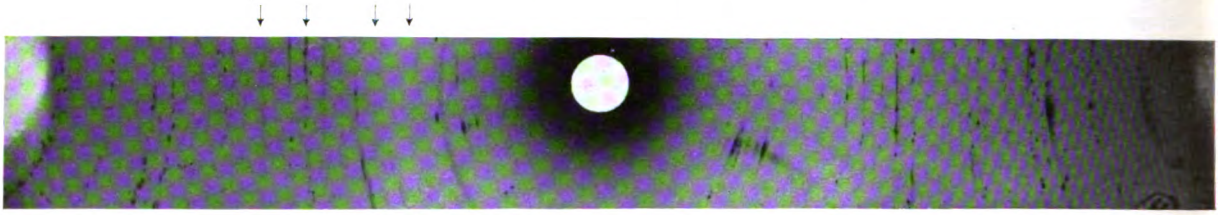
Digitized by Google



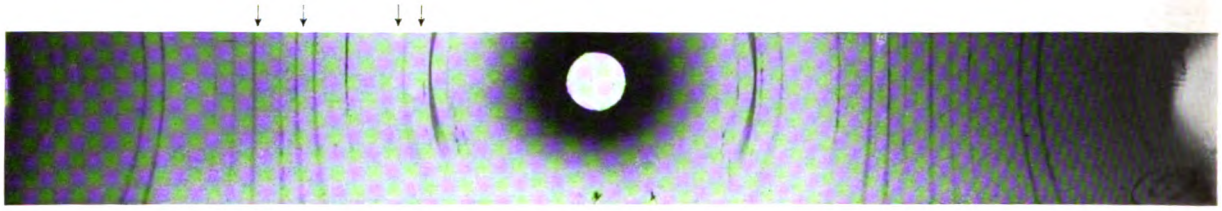
Aufnahme 1. Kristall-Nickel I (auf Pt-Draht-Unterlage). Cu_k.



Aufnahme 2. Glanz-Nickel II (auf Pt-Draht-Unterlage). Cu_k.



Aufnahme 3. Glanz-Nickel I (auf Pt-Draht-Unterlage). Cu_k.



Aufnahme 4. Glanz-Nickel II (auf Pt-Draht-Unterlage) nach der Deformation. Cu_k.
Fig. 10.

wachsen; ihre Untersuchung begegnet aber gerade durch diese Umstände erheblichen Schwierigkeiten. Den Gegensatz dazu bieten die Nickelniederschläge, die als eine stetig sich abstufende Reihe von praktisch fremdstoff-freien Kristallschichten bis zu fremdstoffreichen, dichten und glänzenden Überzügen erhalten werden können, den Vorteil, daß die gleichmäßige Bedeckung der Kathode konstante Abscheidungsbedingungen gewährleistet und auch für kleine Mengen, d. h. geringe Schichtdicken, als Ganzes erfaßbare Körper liefert.

2. Als zwangsläufig mit der Ni-Abscheidung verbundene Vorgänge kommen vor allem in Betracht 1. die durch die Potentiallage bedingte Mitentladung von $H^{\cdot}$; 2. — hiermit verknüpft — die Bildung von $Ni(OH)_2$ an der Kathode auf Grund der Verschiebung des Hydrolysationsgleichgewichtes infolge der Entfernung von $H^{\cdot}$.

Die unmittelbaren Wirkungen, die der elementare Wasserstoff, soweit er nicht einfach gasförmig entweicht, für die Beschaffenheit des Niederschlags hat, sollten hier nicht untersucht werden. Immerhin sei daran errinnert, daß er die Eigenschaften des Metalls zu beeinflussen vermag, indem er in das Gitter der Ni-Kristallite eintritt, oder als mehr oder minder disperser Nebel sich zwischen die Kristallite einlagert oder vielleicht auch Verbindungen eingeht. Derartiges kommt natürlich hauptsächlich da in Frage, wo die Ni-Abscheidung trotz relativ hoher $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten ohne sichtbare Gasentwicklung vor sich geht. Unter den Bedingungen meiner Versuche muß noch berücksichtigt werden, daß $H_{nasc.}$ die Reduktion von mitabgeschiedenem Hydroxyd bewirken kann, soweit dieses nicht etwa direkt durch den Strom in Metall übergeführt wird. Wahrscheinlich kommt auch dem Umstande Bedeutung zu, daß H_2-Bläschen sich mit kolloidem Hydroxyd umhüllen und eine

Digitized by Google

solche Emulsionsbildung die $Ni(OH)_2$-Ausscheidung befördert.

Es läßt sich voraussehen, daß der Begleitvorgang 2, also die Bildung von Hydroxyd durch Hydrolyse, sich in dem Maße stärker geltend macht, als die Stromdichte und der P_H-Wert der Lösung wächst. Die Erscheinungen, die sich durch allmähliche Steigerung des P_H ergaben, werden im folgenden nochmals kurz wiedergegeben und diskutiert.

3. In reiner, abgesehen vom Azetatpuffer, zusatzfreier n-$NiCl_2$-Lösung, in der nach der Potentiallage für die beiden Vorgänge $Ni^{\cdot\cdot} + 2 \ominus$ und $H^{\cdot} + \ominus$ bei der verwendeten Stromdichte der letztere in beträchtlichem Umfange erwartet werden konnte, wird bei kleinen P_H-Werten keine H_2-Entwicklung beobachtet. Das Nickel scheidet sich als grauweiß glitzernder, rein metallischer Niederschlag ab, der nur mit zunehmendem P_H (bis zur Grenze 4, 5) immer feinkörniger ausfällt. Oxydische Nebenprodukte (Hydroxyd oder bas. Salz) treten dabei höchstens als kolloide, ausgeflockte Trübungen in der Flüssigkeit auf.

Oberhalb P_H 4,5 verschwinden diese Trübungen; dafür erscheinen auf der Kathode selbst grünliche Überzüge, in die das Metall eingelagert ist, bis bei P_H 6 die Metallbildung allmählich vollständig durch die Abscheidung von Hydroxyd ersetzt wird, das als fein strukturierte Haut aus teils durchsichtigen, teils trüben Schuppen die Kathode bedeckt.

Enthält der Elektrolyt bei $P_H < 4{,}5$ kleine Mengen kolloider Substanz, z. B. Gelatine, so bildet sich an Stelle der feinkristallinen oder schwach hydroxydhaltigen Niederschläge eine violett bis bräunlich spiegelnde, glatte Schicht („Glanz-Ni I"). Die bräunliche Färbung scheint nach sonstigen Erfahrungen immer ein Kennzeichen für einen geringen Hydroxydgehalt zu sein. Bei Steigerung des P_H entstehen wieder die schuppigen Abscheidungen, die ohne den Kolloidzusatz erhalten wurden, während an der Anode ein Schaum von Gelatine auftritt. Die Gelatine wurde also offenbar umgeladen und kataphoretisch von der Kathode weggeführt.

Da Glanznickelschichten, wie sie hier gemeint sind, in beliebiger Dicke durch minimale Mengen von Gelatine hervorzurufen sind, ist nicht anzunehmen, daß letztere selbst in diesem Fall als das eigentliche Dispersionsmittel für das entladene Metall in den Niederschlag eingeht. Es hat vielmehr den Anschein, daß die Gelatine bei niederem P_H als Schutzkolloid für das Nickelhydroxyd dient. Diese Auffassung wird dadurch bekräftigt, daß ein stärkerer Gelatinezusatz statt der bräunlich-violetten Schichten hochglänzende Niederschläge veranlaßt, die wie eine plötzlich festgewordene, dickflüssige Schmelze aussehen, in ihrer Art ähnlich den bekannten Gelatine-Kupfer-Abscheidungen. Hier wirkt die Gelatine selbst als Dispersionsmittel; dementsprechend ist auch das physikalische Verhalten dieser Abscheidungen ein ganz anderes als das der durch wenig Gelatine erzeugten Schichten von „Glanznickel I": jene sind relativ stabile Produkte, während letztere noch wandlungsfähige Gebilde darstellen (s. u.).

4. Schichten vom Charakter derjenigen, die mit sehr geringem, nur das kolloide Hydroxyd stabilisierendem Gelatinezusatz hervorgerufen werden, lassen sich auch durch einen NH_4Cl-Gehalt des Bades erzeugen („Glanz-Nickel II"). Ihr Aussehen läßt erkennen, daß bei ihrer Bildung $Ni(OH)_2$ als Dispersionsmittel bei der Ni-Abscheidung fungiert hat, aber der gegenüber dem (Gelatine-) Glanznickel I mattere Glanz und weniger braunstichige Ton weisen auf gröber disperse Beschaffenheit und geringeren Hydroxydgehalt hin. Anderseits fällt bei diesen Schichten die starke Kontraktion während der Bildung auf.

Bei der Beurteilung des Mechanismus ihres Zustandekommens ist zu berücksichtigen, daß ein Zusatz von NH_4Cl an sich die P_H-Zahl des Bades herabsetzt, daß aber andere Zusätze, wie Borsäure, die das gleiche tun, nicht die gleiche Wirkung auf die Abscheidungsform haben. Man muß daher annehmen, daß die Steigerung der OH'-Konzentration infolge der $H^{\cdot}$-Entladung in eine Wechselwirkung mit $NH_4^{\cdot}$ tritt, die — vielleicht infolge der Bildung von NH_3 und dadurch von $Ni^{\cdot\cdot}$-NH_3-Komplexen, vielleicht nur durch Verminderung der aktiven Masse an OH' — die Hydroxydbildung regelt. Diese verwickelten Vorgänge spielen sich natürlich wie alles andere ebenfalls topochemisch an der Kathode ab. Das Ausbleiben sichtbarer H_2-Entwicklung macht dabei weiter wahrscheinlich, daß $H_{nasc.}$ eine Reduktion des primär gebildeten $Ni(OH)_2$ verursacht; der Niederschlag enthält daher nur noch sehr geringe Mengen $Ni(OH)_2$, dafür aber Nickel von verschiedener Entstehungsweise (durch unmittelbare $Ni^{\cdot\cdot}$-Entladung und durch Reduktion festen Hydroxyds) und infolgedessen verschiedener Form. Nur seine Beschaffenheit und sein physikalisches Verhalten verraten, daß hydroxydische Produkte bei seiner Gestaltung mitgewirkt haben. Die allgemeine Wirkung kolloider Hydroxyde ist auch daran zu erkennen, daß z. B. bei Gegenwart von Eisen im Elektrolyten die Entstehung von Glanznickelschichten schon bei P_H-Werten einsetzt, die bei reinen Ni-Lösungen hierfür noch lange nicht ausreichen. Das kleinere Löslichkeitsprodukt des Eisenhydroxyds veranlaßt, daß die Metallabscheidung bereits bei geringerer OH'-Konzentration von der Bildung von kolloidem Hydroxyd begleitet wird.

Auch die Erleichterung der Bildung kristallinen Metalls durch Temperaturerhöhung fügt sich in diesen Rahmen, wenn auch ihr Angriffspunkt sicher nicht einheitlich ist und sich daher nicht ohne weiteres bezeichnen läßt.

5. Auf die Struktur der Ni-Schichten lassen

Digitized by Google

sich aus ihren Potentialen gegenüber n-$NiCl_2$-Lösungen sowie aus ihrem magnetischen Verhalten Schlüsse ziehen, die die Eigenschaften zu den Bildungsvorgängen in Beziehung bringen.

Höhere Dispersität bedingt unedlere Potentiale. Anderseits wird da, wo die Kristalle durch indifferenten Fremdstoff getrennt gehalten werden oder auch nur feinteilig und ungeordnet vorliegen, die Magnetisierbarkeit verringert; auch sie steht daher in Zusammenhang mit der Dispersität.

Hiernach ergibt sich für die untersuchten Schichten (vgl. Tab. 1) zunehmende Dispersität in der Reihenfolge

Kristall-Ni-II → Kristall-Ni-I → (NH_4Cl)-Glanz-Ni-II → (Gelatine-) Glanz-Ni I.

Die Röntgendiagramme bestätigen diese Klassifikation. Die Glanznickelschichten stellen sich als Zwischenglied in eine Reihe, die von den immer schon feinkristallinen Schichten aus reinen Elektrolyten von kleinem P_H zu den durch Kathodenzerstäubung bei der Glimmentladung gewonnenen höchstdispersen, unmagnetischen Filmen führt, die Ingersoll beschrieben hat. —

6. Entsprechend ihrem dispersen Charakter sind die elektrolytisch erzeugten Schichten noch zu Umwandlungen befähigt, deren Art und Grad sich nach ihrem Aufbau richtet. Soweit sich die Veränderungen nicht schon spontan während der Bildung vollziehen und hier als Kontraktionen beobachtet werden können, lassen sie sich durch mechanische Beanspruchungen und die Einwirkung starker Magnetfelder herbeiführen und an Verschiebungen der Magnetisierbarkeit und des Ruhepotentials verfolgen.

Hierbei zeigt ein Gelatine-Nickel, das durch größeren Kolloidzusatz gewonnen wurde, nur verschwindend kleine Erhöhungen dieser Eigenschaften; es stellt also einen recht stabilen Körper dar. Stärker prägen sich diese Effekte schon bei dem durch kleinen Gelatinezusatz erzeugten Glanz-Nickel-I sowie dem (NH_4Cl-) Glanz-Nickel-II aus; am stärksten treten sie bei den Kristallnickelarten auf.

Die Ursache der Zustandsänderungen der Schichten wird man gerade so wie die der spontanen Kontraktion in einer Änderung der Verteilung der Teilchen suchen müssen, die in einer Zusammenlagerung oder Ordnung derselben bestehen kann. Der erzielbare Effekt hängt vom ursprünglichen Verteilungszustand und Dispersitätsgrad ab, sowie davon, ob und wie weit die Kristallite durch zwischengelagerten Fremdstoff, der ihre Vereinigung und Orientierung behindert, getrennt gehalten werden.

Diese Umstände bestimmen weiter, in welchem Umfange die Wirkung der äußeren Beeinflussungen rückgängig gemacht werden kann. Infolgedessen sind bei den gröber dispersen, fremdstoffreien Kristallnickelniederschlägen zwar größere Veränderungen, aber eine geringere Reversibilität als bei den Glanznickelarten festzustellen; am indifferentesten erweist sich das stark gelatinehaltige Nickel. Das Röntgendiagramm eines mehrmals deformierten Glanz-Nickels I bestätigt, daß die Kristallite im wesentlichen in ihrer ursprünglichen Größe erhalten geblieben sind. Ein Glanznickelniederschlag verhält sich danach wie ein elastisches Gebilde, das durch Deformationen zusammengepreßt wird und dessen Metallteilchen dadurch zu intensiver Nähewirkung gebracht werden. Bei einer Rückdehnung werden die Teilchen je nach der Stärke der vorherigen Kompression und dem Grade der Vereinigung, der durch sie erzielt wurde sowie der Stabilität der trennenden Substanz wieder getrennt oder desorientiert, und der ursprüngliche Zustand mehr oder weniger wieder erreicht.

7. Insgesamt liefern meine Versuche über die Entstehung und das Verhalten dünnster Nickelschichten ein bestimmtes Bild von der Natur der in ihnen vorliegenden Aggregationsformen, in dem auch Einzelheiten, die hier nicht noch einmal erörtert wurden, untergebracht werden können.

Man hat bei der elektrolytischen Nickelabscheidung einen Grundvorgang, — die Bildung des Metalls in kleinen, zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigten Kryställchen, die mindestens in größeren Bezirken der Gesamtschicht einheitlich gerichtet sind. Er wird annähernd verwirklicht bei höherer Temperatur und in relativ sauren Lösungen. Aber fast schon bei den Bedingungen, die diese Normalform hervorbringen, greift als Begleitvorgang der $Ni^{\cdot\cdot}$-Entladung die Reaktion $Ni^{\cdot\cdot} + 2(OH')$ → $Ni(OH)_2$ in ihn ein, die durch geringe Erhöhungen des P_H sich immer stärker geltend macht. Ihr Produkt behindert die Entwicklung der Einzelkristalle und auch ihre Ordnung; es kann als eingelagerter „Fremdstoff" im Niederschlag verbleiben oder während dessen Bildung mehr oder minder vollständig wieder aus ihm verschwinden und die Spuren seiner Beteiligung am Abscheidungsvorgang nur in der Beschaffenheit der Metallschicht hinterlassen. Der topochemische Verlauf der Vorgänge bringt es mit sich, daß selbst dann, wenn die Begleitreaktion nur in sehr geringem Umfange Platz greift, sehr erhebliche Änderungen in der Aggregationsform des Metalls herbeigeführt werden.

Zusammenfassung.

Es sollte untersucht werden, welchen Einfluß auf die Gestaltung elektrolytischer Nickelniederschläge die durch Mitentladung von $H^{\cdot}$ bedingte Bildung von Nickelhydroxyd hat. Hierzu werden dünnste Nickelschichten in Elektrolyten von bestimmtem p_H und unter auch sonst gut definierten Bedingungen erzeugt und auf ihre Magnetisierbarkeit, spontane Kontraktionsfähigkeit und elektromotorische Wirksamkeit verglichen.

Die Beobachtungen lassen Schlüsse auf die Struktur der Schichten ziehen und geben — in Verbindung mit Feststellungen über reversible und

Digitized by Google

irreversible Eigenschaftsänderungen bei mechanischer Beanspruchung usw. — ein bestimmtes Bild von der Beschaffenheit und Entstehungsweise einzelner Niederschlagstypen, das auch röntgenographisch bestätigt wird.

Herrn Prof. Dr. Kohlschütter spreche ich für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung und den stets gewährten Beistand bei ihrer Durchführung meinen aufrichtigen Dank aus.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

(Eingegangen 26. April 1929).

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. physikal. Chem. A 141 (1929), Nr. 5/6, S. 343. Müller und Konopicky: Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

A 142, Nr. 2, S. 97. Brandes: Elektrolytische Polarisationen aus Anlaß von Kristallwachstumshemmungen.

Monatshefte 52 (1929), Nr. 1, S. 53. W. J. Müller: Zur Theorie der Passivitätserscheinungeu. V.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 6, S. 1656. Cady und Longsworth: Modifikation der Grenzflächenverschiebungsmethode zur Bestimmung der Überführungszahlen.

S. 1752. Randall und Stone: Einfluß von Luft auf das Potential der Hg-Hg_2SO_4-Elektrode.

Journ. Chem. Soc. London 1929, Mai-Heft, S. 1028. Hedges: Untersuchung der Ursachen für das Auftreten periodischer Erscheinungen bei der Elektrolyse.

Brit. Chem. Abstracts 1929, Juni-Heft, S. 653. Yoshida: Die EMK der reversiblen Zelle in einer nicht-wäßrigen Lösung. (Ref. nach Sci. Rep. Tôhoku 1928, 7, S. 1279.)

Amer. Electrochem. Soc., Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 13. Roush: Tabelle der elektrochemischen Äquivalente. (Auf Grund der Atomgewichte von 1929.)

Nr. 18. Selwood und Hopkins: Ionenwanderung und Magnetismus bei der Trennung der seltenen Erden. Beobachtungen an seltenen Erden. XXXI.

Nr. 24. Kremers und Quill: Fraktionierte Hydrolyse von seltenen Erden durch Elektrolyse. Beobachtungen an seltenen Erden. XXXII.

Nr. 21. Vinal: Elektrische Maßeinheiten.

Nr. 23. Shipley: Frequenz und Bogenbildung im Wechselstrom bei der Wasserelektrolyse.

Nature 123 (1929), Nr. 3100, S. 869. Bartlett, Kapitza: Eine Eigenschaft suprakonduktiver Metalle.

Chem. News 138 (1929), Nr. 3608, S. 354. Schrager: Polarographische Studien mit der Quecksilber-Tropfenfall-Kathode. I. Die amphotere Natur von Ferrohydroxyd. (Ref. nach Collection of Czechosl. Chem. Communications. Mai 1929, S. 275.)

Compt. rend. 188 (1929), Nr. 22, S. 1397. Canaud: Wasserelektrolyse mit Wechselstrom.

Nr. 24, S. 1547. Rapin: Versuche zur direkten elektrolytischen Herstellung von Ammonpermanganat.

S. 1550. Vlès und Ugo: Über Eigenschaften der EMK, die bei Berührung [von Metallen und Legierungen] mit wäßrigen Elektrolytlösungen mit wechselndem pH- und Salzgehalt auftritt.

Chem. Met. Eng. 36 (1929), Nr. 6, S. 337. Redaktionsbericht über die Versammlung der Amer. Electrochem. Soc. in Toronto.

Chem. Abstr. 23 (1929), Nr. 9, S. 2107. Seto: Elektrolytische Zinkraffination. Einfluß fremder Elemente auf die Wasserstoffüberspannung.

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 23, S. 637. Stock: Beryllium.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 45, S. 437. Pincass: Neuere Diaphragmenmassen für die chemische Technik.

Metallbörse 19 (1929), Nr. 43, S. 1184. Birett: Die elektrolytische Verchromung von Metallen: Fortschritte in den letzten Jahren. (Vortrag in der Ges. f. Metallkunde, Berlin 21. 3. 29).

Nr. 44, S. 1213. Dorsey: Ein Entgasungsverfahren zur Herstellung einer undurchlässigen Vernickelung.

Nr. 45, S. 1240. van Wüllen-Scholten: Der Schutz des Eisens durch elektrischen Strom. (Fortsetzung in Nr. 47, S. 1295.)

Nr. 46, S. 1269. Eger: Zinkelektrolyse. (Ref. nach einem Vortrag in der Ges. Deutscher Metallhüttenleute und Bergleute).

Nr. 50, S. 1378. (Ohne Verfasser.) Die Metallgewinnung in Trail. [Elektrolytische Gewinnung von Blei, Zink und Cadmium.]

Metallwirtsch. 8 (1929), Nr. 26, S. 631. Ballay: Kathodische Stromausbeute bei der Schnellvernickelung. (Ref. nach L'Industrie Electr. Nr. 885.)

Journ. Franklin Inst. 207 (1929), Nr. 5, S. 697. (Notiz aus dem Bureau of Standards) pH-Messung bei Vernickelungslösungen.

Chemistry and Industry 48 (1929), Nr. 26, S. 652. (Ohne Verfasser.) Die Tungstone-Planté-Platte.

Metal Industry 34 (1929), Nr. 22, S. 539. Sanigar: Ein Vergleich zwischen Natrium- und Kalium-Cyanid-Versilberungslösungen. (Vortrag in der Electroplaters' and Depositors' Techn. Soc. Diskussion in Nr. 24, S. 589.)

Nr. 24, S. 579 und Nr. 26, S. 629. Field: Die

Digitized by Google

Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren. IV. und V. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 6 und 7.)

Science 69 (1929), Nr. 1797, S. XII. Die elektrolytische Gewinnung von Fluor. (Ref. nach einem Vortrag von Bancroft und Jones auf der Versammlung der Amer. Electrochem. Soc. in Toronto.)

Amer. Electrochem. Soc Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto Mai 1929.

Nr. 10. Westbrook: Das galvanische Niederschlagen von Cadmium aus Cyanidbädern. [Ref. in Metallbörse **19** (1929), S. 1267.]

Nr. 27. Brewer und Montillon: Messungen der Wasserstoffionen-Konzentration in galvanischen Bädern.

Nr. J. Clark: Die elektrische Zentrale mit [gleichmäßiger] Grundlast und ihre künftige Beziehung zur elektrochemischen Industrie. [Verwendung der Überschußenergie zur Wasserelektrolyse.]

Nr. O. Fitz Gerald: Elektrolytisches Niederschlagen von Kupfer. Eine historische Bemerkung.

Chem. Met. Engineering 36 (1929), Nr. 6, S. 337. Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie."

Chem. Abstracts 23 (1929), Nr. 9, S. 2107: Seto: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie."

Journ. Chem. Ind. (russ.) 5 (1929), Nr. 23/24, S. 1417.

Ssass-Tissowski: Bäder für die Chlorelektrolyse.

B. Analytische Elektrochemie.

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180 (1929), Nr. 4, S. 355. Prytz: Hydrolysemessungen in Beryllium-Salzlösungen. [Untersuchung des Vorgangs bei potentiometrischen Titrierungen von Be-Salzlösungen.]

Ztschr. physikal. Chem. A 141 (1929), Nr. 5/6, S. 387. Hirsch und Schlags: Die Bestimmung des Laugebindevermögens der wichtigsten Zuckerarten. [Leitfähigkeitsmessung.]

Chemikerzeitung 53 (1929), Nr. 48, S. 471. Böttger: Die flüssige und starre Quecksilberkathode. (Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau.)

Chem. Fabrik 1929, Nr. 23, S. 279. Liesche: Nomographie. Nomogramme für die Praxis der chemischen Fabrik. Nomogramm 15: Elektrometrische pH-Bestimmung.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 6, S. 1695. Crowell und Kirschman: Die potentiometrische Bestimmung von Brom, 8-wertigem und 4-wertigem Osmium in Bromwasserstoff-Lösungen.

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 18 und Nr. 24 vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie." Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie 179 (1929), S. 49. G. F. Hüttig und H. Garside: Zur Kenntnis des Systems: Eisenoxyd-Wasser.

180, S. 83. F. Halla: CO_2—CO-Gleichgewicht an Cu. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2865.)

181, S. 83. G. Kassner und B. Stempel: Über die Aufnahme von H_2 durch Calcium und seine Legierungen.

Ztschr. f. physikal. Chemie B 3 (1929), S. 407. J. H. de Boer und C. Zwikker: Adsorption als Folge von Polarisation.

S. 427. B. Bruźs: Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. V. Zerfallsgeschwindigkeiten von Hg_2CO_3 und einigen Metallsalzhydraten.

S. 459. M. Bodenstein, Sam Lenher und Carl Wagner: Die photochemische Bildung von Phosgen. IV. Umsetzung bei niedrigen Drucken und eine verbesserte Deutung des Mechanismus der Reaktion.

B 4, S. 37. G. Kornfeld und E. Klingler: Die Kinetik der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ bei geringen Drucken und unter Wirkung eines starken Magnetfeldes.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 697. H. J. Schumacher und G. Sprenger: Über die Existenz höherer Stickoxyde.

S. 705 ff. Referate über Vorträge auf der Bunsentagung Berlin 1929. F. Haber: Vier Bemerkungen über heterogene Katalyse.

S. 707. M. Bodenstein: Die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen.

S. 707. H. R. Kruyt: Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse.

S. 707. H. S. Taylor: Über aktive Stellen an Katalysatoren.

S. 708. M. Polanyi: Betrachtung über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen.

S. 709. E. Rupp: Über den Nachweis adsorbierter Schichten mit Elektronenwellen.

S. 710. A. Coehn: Nachweis von Protonen in Metallen.

S. 710. E. Abel und J. Proisl: Über das Gleichgewicht zwischen N_2O, NO_2 und N_2O_3.

S. 710. Z. Bay und W. Steiner: Über den aktiven Stickstoff.

S. 709. H. Mark, H. Kälberer und C. Schuster: Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges.

Digitized by Google

Ztschr. Physik 54 (1929), S. 46. S. Dembinska: Über die Kristallstruktur dünner Metallschichten. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2855).

55, S. 285. B. Jliin und B. Rosanow: Sedimentation und Benetzungswärme. (Kurze Mitteilung.)

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 352. Br. Jirgensons: Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen chemischer Bindung. I.

S. 362. H. Freundlich und L. Burgess: Über einen Fall von Adsorptionsrückgang.

S. 366. E. Pietsch: Aktivator, Promotor oder Verstärker.

S. 368. I. Estermann: (Sammelreferat.) Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie. [Bestimmung der spezifischen Oberfläche von adsorbierenden Pulvern.]

Berichte 62 (1929), S. 1609. W. Dilthey: Die Reaktionsfähigkeit positivierter Wasserstoffatome. III. Ein Beitrag zur Frage katalytischer Reaktionen.

Ztschr. V.D.I. 72 (1928), S. 219. R. E. Liesegang: Oberflächenerscheinungen an feinen und groben Stoffen. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2862).

Metallbörse 19 (1929), S. 677, 735, 790 und 846. R. Nitzschmann: Homogene Gasgleichgewichte. I., II., III., IV. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2853 und 3061).

Zentralblatt 1929 I, S. 2859. M. Pawlow: Über Gasabsorption während elektrischer Entladungen.

Journ. Physic. Chemistry 33 (1929), S. 692. J. N. Pearce und M. J. Rice: Die Adsorption von H_2O-Äthylalkohol-Äthylacetat und Essigsäuredämpfen an Wolfram und Zirkonoxyd.

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), S. 974. R. C. Tolman und W. Ure: Prüfung der Strahlungshypothese chemischer Reaktionen. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 3061.)

S. 1136. L. S. Kassel: Reaktionen mit sehr großen scheinbaren Temperaturkoeffizienten. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 3061.)

S. 1839. R. N. Pease: Charakteristika der nichtexplosiven Oxydation von Propan und den Butanen.

S. 1875. J. C. Pope, F. J. Dykstra und G. Edgar: Mechanismus der Oxydation von isomeren Oktanen in der Dampfphase.

Proc. Roy Soc. A 124 (1929), S. 322, 333 und 344. Lyons und E. R. Rideal: Über die Stabilität monomolekularer Schichten. I. Die Bedingungen des Gleichgewichtes. II. Mechanismus der Filmausdehnung. III. Auflösung in alkalischen Lösungen.

S. 356. Finch und Stimson: Der elektrische Zustand von heißen Oberflächen während der Adsorption von Gasen. III. Eine Platinoberfläche bei Temperaturen bis zu 850° C.

Nature 123 (1929), S. 912. G. P. Thomson: Kristallstruktur von Nickelschichten.

Proceed. National Acad. of Sciences 15 (1929), S. 253. F. Zwicky: Über die Fehler der Kristalle. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2949).

Journ. Chem. Soc. London 1929, S. 1140. D. H. Bangham und D. R. Lewis: Einfluß von Gasen auf die elektrische Ladung, die beim Erhitzen der Metalle in Anwesenheit von Gasen entsteht.

S. 1149. J. Stanley Dunn: Die Oxydation von Wolfram: Über die komplexe Natur des Wolframoxydes WO_3.

Am. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 55. Hauptversammlung in Toronto, Mai 1929.

Nr. 15. J. A. Becker: Die Lebensgeschichte adsorbierter Atome und Ionen.

Revista Centro Est. Farm. Bioquim. 18 (1929), S. 22. R. Wernicke: Die Adsorption. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2960).

Praktika de l'Acad. d'Athenes 3 (1928), S. 569. J. Dalietos und K. Makois: Einige Beobachtungen über die oxydierende katalytische Wirkung des Platins. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 3063).

Annalen 469 (1929), S. 257. H. Wieland und W. Franke: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. 16. Über das Rosten des Eisens.

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. B 4 (1929), S. 113: K. F. Bonhoeffer und P. Harteck: Über Para- und Orthowasserstoff.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 708. Referat über Vortrag auf der Bunsentagung Berlin 1929. O. Warburg: Über den Katalysator der Verbrennungen in der lebendigen Substanz.

Berichte 62 (1929), S. 1458. M. Busch und K. Schulz: Zur katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen.

Metallbörse 19 (1929), S. 1181. A. Ullrich: Die neuesten Verfahren zur katalytischen Herstellung von Methanol aus Kohlenoxyden und Wasserstoff.

Proc. Roy. Soc. A 124 (1929), S. 16. H. A. Wilson: Theoretisches über den Crack-Prozeß von Petroleum.

Ind. Engin. Chem. 21 (1929), S. 222. G. A. Perley und M. W. Varrell: Netzkatalysator für die NH_3-Oxydation. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 83.)

Chem. Met. Eng. 36 (1928), S. 280. (Ohne Verfasser.) Katalysatoren für anorganische und organische Reaktionen.

Chimie et Industrie 20 (1928), S. 610. H. Muraour: Die Zersetzung von Pulver und Explosivstoffen und die Theorie der Stabilisatoren. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 3059.)

Digitized by Google

Chem. Age 20 (1929), S. 25. J. J. Graham: Die Hydrierung der Kohle. (Ref. in Zentrbl. II, S. 113.)

Ark. Kemi. Mineral. Geol. 10, Nr. 5, 1—6 (1929). v. Euler und H. Nilsson: Zur Kenntnis der katalytischen Wirksamkeit organisch gebundenen Eisens. (Ref. in Zentrbl. 1929 I, S. 2997).

Frankenburger.

BÜCHERSCHAU.

Introduction to Theoretical Physics. By **Leigh Page.** X und 587 Seiten mit 201 Abbildungen. New York, D. van Nostrand Company, Inc., 1928. Preis in Leinen gebunden 6,50 Dollar.

Die vorliegende Einführung in die theoretische Physik ist aus einem einjährigen wöchentlich fünfstündigen Vorlesungskurs des Verfassers an der Yale-Universität hervorgegangen. Wie gegenwärtig wohl allgemein üblich, beschränkt sich diese Einführung nicht auf eine Darstellung der Mechanik als des einfachsten Teiles der Physik, sondern will einen leichtverständlichen Überblick über das Gesamtgebiet geben. Dabei wird die Vektoranalysis weitgehend benutzt, und zwar in der von Gibbs herrührenden Bezeichnungsweise, die nicht schwierig, aber in Deutschland allerdings nicht üblich ist. Die Einleitung (S. 1 bis 39) bringt eine einfache und kurze Darstellung dieser Vektoranalysis in dem erforderlichen Umfange. Behandelt sind hier auch die Dyaden, d. h. die beliebigen (auch unsymmetrischen) Tensoren zweiten Ranges (S. 34 bis 39). Eine nützliche Besonderheit des Buches ist ferner, daß viele meist einfache Aufgaben, die übrigens oft nur die Bedeutung von Zahlenbeispielen haben, eingestreut sind, um dem Leser die Möglichkeit der Einübung des Stoffes zu geben.

Von Wichtigkeit für die Beurteilung des Werkes ist vor allem die Art, wie es den zur Verfügung stehenden Raum auf die klassische und die moderne Physik verteilt. Die beiden in deutscher Sprache vorhandenen „Einführungen" stellen in dieser Hinsicht völlige Gegensätze dar. Das Buch von Christiansen (4. Auflage 1921) beschränkt sich ganz auf die klassische Physik und erwähnt die moderne Physik, die Relativitäts- wie die Quantentheorie, überhaupt nicht einmal. Dagegen schränkt das Werk von Haas (3. und 4. Auflage 1923/24) die Darstellung der klassischen Physik stark ein und widmet etwa die Hälfte seines Raumes den modernen Problemen. Beide Extreme dürften für den Anfänger nicht vorteilhaft sein. Das Buch von Page schlägt nun in dieser Beziehung einen verständigen Mittelweg ein, indem es hauptsächlich die klassische Physik darstellt, die jeder Physiker zuerst kennen muß, dabei aber auch die neuen Auffassungen an den geeigneten Stellen kurz behandelt. So findet man die spezielle Relativitätstheorie erörtert (S. 452 bis 465), und auch die allgemeine Relativitätstheorie wird berührt, diese allerdings zu kurz (S. 458). Die Quantentheorie wird bereits in der Mechanik in dem Kapitel über „Höhere Dynamik" vorbereitet (S. 173 bis 184), indem dort die Transformationstheorie der Dynamik, die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung, die Phasenintegrale und die Wirkungsvariablen behandelt werden. Dann wird die ursprüngliche Quantentheorie von Planck dargestellt (S. 291 bis 293 und 482 bis 484) und hierauf die Bohrsche Quantentheorie (S. 557 bis 581); die neue Quantenmechanik von Heisenberg und Schrödinger wird wegen ihrer Schwierigkeit nur kurz am Schlusse des Buches erwähnt (S. 581 bis 582).

Wie reichhaltig der doch nur mittelstarke Band ist, möge folgende kurze Inhaltsübersicht zeigen. Das Werk zerfällt in 5 Hauptteile. Die ersten beiden betreffen die Mechanik und behandeln einerseits die Dynamik (S. 41 bis 184), nämlich diejenige der Massenpunkte, der starren und der deformierbaren Körper, sowie die höhere Dynamik, und andererseits die Hydrodynamik (S. 185 bis 248), nämlich diejenige der vollkommenen und der zähen Flüssigkeiten. Der dritte Hauptteil, die Thermodynamik (S. 249 bis 316), bringt die klassische Thermodynamik, die statistische Mechanik und die kinetische Theorie der Gase. Der vierte Hauptteil, mit der Bezeichnung „Elektromagnetismus" (S. 317 bis 484), behandelt die Elektrostatik und Magnetostatik, die elektrischen Ströme und die elektromagnetische Theorie. Der fünfte Hauptteil endlich, mit der Überschrift „Optik und Spektroskopie" (S. 485 bis 582), bringt die geometrische und die physikalische Optik sowie den Ursprung der Spektra.

Daß ein solch reicher Stoff in dem Bande dargestellt werden konnte, ist einerseits durch die schon erwähnte ausgedehnte Anwendung der vektoranalytischen Stenographie bedingt, andererseits durch den Verzicht auf Vollständigkeit in der Behandlung der angeschlagenen Themen, wobei der Klarheit und leichten Verständlichkeit durch eine solche sachliche Knappheit durchaus kein Abbruch geschehen ist.

Wie man aus den gemachten Ausführungen ersieht, ist das amerikanische Werk zur Einführung in die theoretische Physik sehr geeignet, und es kann daher auch deutschen Studenten warm empfohlen werden.

F. Jüttner.

Atombau und Spektrallinien. Von **A. Sommerfeld.** Wellenmechanischer Ergänzungsband. Gr. 8°. V und 352 S. Mit 30 Abbildungen. Friedr. Vieweg und Sohn Braunschweig 1929. Geh. 12,— RM., geb. 14,50 RM.

Es war ein glücklicher Gedanke, daß der Verfasser des berühmten Buchs die Weiterbildung der Prinzipien der Atomphysik, die im Jahr 1924 einsetzte, in einem besonderen Band darstellte, statt etwa in einer Neuauflage des Hauptwerks den Leser gleich mit den neuen Ansätzen zu überraschen. Es kann zwar heute keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die Atommodelle, die dem Hauptwerk ihr Gepräge geben, das Schicksal aller mechanischer Bilder von nichtmechanischen Dingen und Vorgängen teilen, daß sie nämlich von ungeheurem heuristischen Wert sind, daß sie aber zu einer quantitativen Erfassung der Vorgänge nicht ausreichen, daß sie vielmehr abstrakteren mathematischen Formulierungen unterlegen sind. Trotzdem dürfte nach Ansicht des Ref. der Weg über die Modelle derjenige sein, der den Neuling am leichtesten zu den Problemen der Atomphysik führt. Daß aber gerade die brennendsten Fragen der Chemie, wie die nichtpolare Bindungskraft, auf der Grundlage der durch die Bohrschen Postulate ergänzten Himmelmechanik des atomaren Geschehens nicht gelöst werden können, steht heute außer Zweifel. So wird dem Chemiker, der in die tiefsten Fragen seiner Wissenschaft eindringen will, die Aneignung der neuen atommechanischen Methoden nicht erspart werden; denn die neuen Ansätze führen in der Tat zu einer „Erklärung" der chemischen Bindungskräfte. Zur Erlernung der neuen Atommechanik eignet sich das vorliegende Buch wie kein zweites. Denn der Verf. gefällt sich nicht darin, die Verwertbarkeit des mathematischen Wissensschatzes durch Behandlung möglichst allgemein gefaßter Probleme darzutun, sondern er geht von konkreten Einzelfällen aus, wie dem Fall des Oscillators oder der Keplerbewegung, und entwickelt die Lösung mit möglichst einfachen Hilfsmitteln. Dadurch wird das Buch für jeden, der einigermaßen mit Differentialgleichungen vertraut ist, lesbar.

Wie schon der Titel sagt, fußt die Darstellung auf der Wellenmechanik, die im Gegensatz zu der Darstellung

Digitized by Google

durch Matrizen keine neuen Rechenverfahren benötigt. Doch wird die ursprüngliche Schrödingersche Deutung der durch Analogieschlüsse zur Optik gewonnenen mikromechanischen Differentialgleichung, nach der im Atomverband keine Punktelektronen sondern eine kontinuierliche Ladungsverteilung vorhanden sein soll, eine Deutung, die an Anschaulichkeit hinter den Bohrschen Modellen nicht nachgestanden hätte, wenn sie allgemein durchführbar gewesen wäre, nicht übernommen. An ihre Stelle tritt die von Born stammende statistische Umdeutung, nach der das Elektron auch im Atomverband ein geladener Massenpunkt bleibt und nach der durch die wellenmechanische Differentialgleichung die Wahrscheinlichkeit reguliert wird, mit der ein Elektron an einem bestimmten Punkt des Raums anzutreffen ist. Die auch bei größter Vereinfachung noch ziemlich umfangreichen mathematischen Hilfsmittel zur Lösung der Wellengleichung werden in den ersten Abschnitten vielfach in neuer Form (Polynommethode) entwickelt und dann auf eine große Anzahl von Problemen angewandt. Für den Chemiker besonders wichtig ist die Aufklärung der in den polaren Kristallgittern der elektrostatischen Anziehung das Gleichgewicht haltenden Abstoßungskräfte, die bisher in recht unbefriedigender Weise elektrostatisch aus der Abstoßung geeignet orientierter Ionenwürfel berechnet wurde. Die Ursache liegt nach der Wellenmechanik in dem Eindringen in die Ladungswolke, aus dem die Abstoßung in ganz natürlicher Weise folgt. Besonders schön ist der letzte Abschnitt des ersten Kapitels, in dem gezeigt wird, daß die alte Bohrsche Quantenbedingung das erste Glied einer Reihenentwicklung der wellenmechanischen Lösung darstellt, diese also die Bohrsche Theorie nicht umstößt, sondern weiterentwickelt. Das 2. Kapitel bringt die Störungstheorie der Wellengleichung, die in Analogie zur Störungstheorie der Himmelsmechanik tritt, dieser aber in manchem, z. B. dem Dreikörperproblem, überlegen ist. Ihre Anwendung ermöglicht die Behandlung von Fragen, die die Schmerzenskinder der Bohrschen Theorie waren, z. B. der Dispersion einschließlich des Ramaneffekts, des Heliumspektrums, des Photoeffekts u. a. Vielleicht die wichtigste praktische Folgerung der neuen Theorie ist aber die Interferenz von Elektronenstrahlen, deren Theorie und experimenteller Nachweis ausführlich behandelt ist. Den Schluß bildet eine vereinfachte Darstellung der jüngsten Diracschen Arbeiten, die eine tiefe Begründung des rätselhaften Zusammenhangs zwischen Relativität und Elektronenmagnetismus zu geben versprechen.

Der Ergänzungsband ist des Hauptwerks würdig in jeder Hinsicht, insbesondere in der Kunst, mit der auch sehr schwierige Fragen dem Verständnis nahe gebracht werden; freilich, er will nicht nur gelesen, sondern erarbeitet sein. Joos.

Chemisches Fachwörterbuch. Deutsch-Englisch-Französisch für Wissenschaft, Technik, Industrie und Handel. Herausgegeben von **A. W. Mayer.** Erster Band: Deutsch-Französisch-Englisch. Leipzig, Verlag von Otto Spamer, 1929. Preis geheftet 70,— M., gebunden 75,— M.

Ein Urteil über ein Werk, wie das vorliegende, kann natürlich erst bei längerem Gebrauch gewonnen werden. Deshalb sei hier nur ein Auszug aus dem Vorwort gebracht, aus dem am besten die Absicht, die den Verfasser bei seiner Arbeit leitete, hervorgeht.

„Als langjähriger Übersetzer von Schriften des Handels, der Technik und der Wissenschaft aus einer Sprache in die andere habe ich die Erfahrung machen müssen, daß die fremdsprachigen Wörterbücher vielfach versagen, namentlich was die chemische Industrie oder überhaupt den chemischen Teil der verschiedenen Herstellungszweige anlangt. Diese Lücke nach Möglichkeit auszufüllen, ist mit dem vorliegenden Werk unternommen worden, wobei mir die Praxis Hilfen an die Hand gab, die dem Chemiker nie zur Verfügung stehen können, weil er selten Gelegenheit hat, sich mit den Anforderungen der Geschäftswelt vertraut zu machen.

Das Buch will weit über das hinausgehen, was man gemeinhin „Wörterbuch" nennt. Es führt, während es „übersetzt", sprachlich lebendig in die chemische und technische Gedankenwelt der Sprachen ein, indem es das betreffende Wort sachlich angewendet in praktischen Satzbeispielen zeigt. Daß es auch fachlich ein sehr weitgehendes Nachschlagewerk ist, vor allem für die vielerlei Bezeichnungen, die (leider!) gerade in der Chemie für einen und denselben Stoff in einer und derselben Sprache mehr oder weniger in Anwendung sind, dürfte seinen Wert noch erhöhen. Bloßes Gewicht ist darauf gelegt worden, den Anforderungen der Industrie und Technik neben denen der Wissenschaft durch sachgemäße Wiedergabe von Übersetzungen der bloßen Fachausdrücke für Fabrikationsvorgänge, Spezialmaschinen, Apparate usw. gerecht zu werden und die chemische Phraseologie weitgehend zu berücksichtigen, wobei auch das Drogistenfach keineswegs vernachlässigt ist. Die Bestimmung des Werkes nicht allein für den Chemiker, sondern auch für Handel, Technik und Wissenschaft überhaupt, brachte es mit sich, daß auch Stichworte aufgenommen wurden, die dem Wissenschaftler nicht geläufig sind und gelegentlich wohl auch von ihm abgelehnt werden. Trotzdem ist die Aufnahme solcher Ausdrücke mit gutem Bedacht erfolgt und dürfte den vorher genannten Kreisen willkommen und von Nutzen sein."

Es dürfte nicht zweifelhaft sein, daß dieses Werk einem Bedürfnis weiter Kreise entspricht und eine fühlbare Lücke ausfüllt.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von Professor Dr. **A. Eucken,** Breslau. Band 19 Heft 7. Serie A und B. Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik von E. Berl und L. Ranis, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt. Mit 28 Abbildungen. Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin W. 35, Schöneberger Ufer 12a. 1928. Preis 5,20 M.

Die Anwendung der Interferometrie hat sich immer mehr ausgedehnt, sowohl in der Wissenschaft wie in der Technik und ganz besonders auch in den analytischen Laboratorien. Überall hat sie sich bewährt, und das vorliegende Heft wird wesentlich dazu beitragen, die interferometrischen Meßmethoden noch mehr zu verbreiten. Die Verfasser erklären in ihrer Zusammenstellung nicht nur das Prinzip und den Bau des Interferometers, sondern sie beschreiben auch eingehend die Anwendungsmöglichkeiten sowohl des Gasinterferometers als auch des Flüssigkeitsinterferometers. Von besonderem Interesse ist die von den Verfassern ausgearbeitete neuartige Titrationsmethode mit Hilfe des Flüssigkeitsinterferometers, die sie zum Schluß eingehend beschreiben. Dieses Heft 7 ist eine wertvolle Bereicherung der Euckenschen Sammlung.

A. Heiduschka.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Digitized by Google

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, Berlin.

Die nächste Hauptversammlung findet auf Einladung der badischen Regierung und der Stadt Heidelberg am 26. Mai 1930 in Heidelberg statt.

Weltkraftkonferenz. II. Vollkonferenz Berlin 1930.

Es ist eine Druckschrift erschienen, die alles Wissenswerte über diese Konferenz enthält. Die Druckschrift ist erhältlich durch „Weltkraft", Berlin NW 7, Ingenieurhaus.

Réunion Internationale de Chimie-Physique. Paris, 8. bis 12. Oktober 1928.

Der Sitzungsbericht über diese Réunion ist jetzt erschienen. Er enthält 42 Vorträge mit Diskussionsbemerkungen, und zwar in deutscher, englischer und französischer Sprache über das Thema:

„L'activation et la structure des molécules."

Beteiligt sind daran die Herren G. Antonoff, E. Baur, A. Berthoud, M. Bodenstein, K. F. Bonhoeffer, L. Brillouin, B. Cabrera, H. Damianovich, F. Daniels, E. Darmois, A. Egerton, J. Errera, W. Frankenburger, H. G. Grimm, P. Gunther, H. v. Halban, V. Henri, J. R. Katz, J. Kallmann, Frl. G. Kornfeld, die Herren V. Kourbatoff, P. Langevin, P. Lasareff, T. M. Lowry, E. W. J. Mardles, R. G. W. Norrish, F. et J. Perrin, S. Pienkowski, M. Polanyi, J. H. Quastel, F. I. G. Rawlins, D. Reichinstein, O. K. Rice, R. Robertson, L. Rolla, G.-M. Schwab, Snow, S. A. Schou und R. Wurmser, W. Steiner und Z. Bay, J. Thibaud, J. J. Trillat, G. Wentzel.

Sonderpreis für Mitglieder wissenschaftlicher Gesellschaften, also auch der Deutschen Bunsen-Gesellschaft: 125 francs. Mehrpreis gebunden: 15 francs.

Bestellungen sind zu richten an: Monsieur René Audubert, Generalsekretär, 1, rue Pierre-Curie, Paris, oder an „Presses Universitaires de France, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris V^e. (Chéques postaux Paris 392—33).

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Guiseppe Plancher in Bologna, ist am 27. April im Alter von 58 Jahren dort verschieden.

Prof. Dr. Richard Wolffenstein, seit 1902 Extraordinarius an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, ist nach kurzer, schwerer Krankheit im 65. Lebensjahre am 5. Juni verschieden. Ein Berliner von Geburt, habilitierte sich Wolffenstein 1885 an der Berliner Technischen Hochschule und hat Arbeiten über Coniumalkaloide, über Wasserstoffsuperoxyd, über Carbonate und Percarbonate, über Persulfate, über Nitrierungen organischer Körper u.a.m. veröffentlicht.

Prof. Dr. W. Gaede, Karlsruhe, Prof. Dr. Gerdien, Berlin, Dr. I. Langmuir, Schenectady, und Geheimrat Prof. Dr. phil., Dr. med., Dr.-Ing. W. Nernst, Berlin, wurden aus Anlaß des 10jährigen Bestehens der Gesellschaft für technische Physik zu Ehrenmitgliedern ernannt.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med., Dr.-Ing. Walter Nernst, beging am 25. Juni seinen 65. Geburtstag.

Dr. Otto Krause, Privatdozent an der Sächsischen Bergakademie Freiberg und Chefchemiker der Porzellanfabrik Kahla, hat die an ihn ergangene Berufung an die Technische Hochschule Breslau auf die hauptamtliche Dozentur für Keramik angenommen und ist zum Honorarprofessor und Leiter des dortigen Instituts für feuerfeste Materialien und Keramik ernannt worden.

Staatsminister a. D. Dr. F. Schmitt-Ott, Präsident der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, wurde von der Universität Budapest wegen seiner Verdienste um die Förderung der Wissenschaft zum Dr. h. c. ernannt.

Prof. Dr. K. Spangenberg, Kiel, hat die anfangs März an ihn ergangene Berufung auf den Lehrstuhl für Mineralogie an der Universität und an der Technischen Hochschule zu Breslau angenommen, während er die im Dezember 1928 erhaltene Berufung nach Würzburg abgelehnt hat.

Dr. Emanuel Nobel, Neffe von Alfred Nobel, dessen Testamentswünsche er hauptsächlich verwirklichte, beging am 22. Juni in Oberhof seinen 70. Geburtstag. In Petersburg geboren, studierte Nobel in Stockholm und war dann in den Naphthawerken seines Vaters tätig.

Prof. Dr. Ernst Weitz, Ordinarius der Chemie an der Universität Halle, hat einen Ruf an die Universität Gießen erhalten.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, feierte am 28. Juni sein goldenes Doktorjubiläum.

Dr. A. Eichengrün-Berlin-Charlottenburg, der Mitbegründer der Celluloseacetatindustrie, wurde von der Technischen Hochschule Hannover zum Dr.-Ing. E. h. ernannt.

Prof. Dr. Rudolf Schenk, Münster, wurde zum Rektor der Universität Münster für das Jahr 1929/1930 gewählt.

Am 23. Juni verschied Herr Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Richard Lorenz, Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., im Alter von 66 Jahren. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft hat durch Herrn Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a. M., am Grabe einen würdigen Kranz niederlegen lassen. Herr Prof. Dr. Fraenkel begleitete die Kranzniederlegung etwa mit folgenden Worten:

„Im Namen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie lege ich diesen Kranz nieder. Die Bunsen-Gesellschaft dankt ihrem Ausschußmitglied für stete und wirksamste Förderung ihrer Ziele während langer erfolgreicher Jahre als Forscher und Lehrer. Sie dankt ihm für die seit Gründung der Gesellschaft freundlichst gewährte Mitarbeit. Sie wird ihm als einem der Pioniere der physikalischen Chemie, voll Stolz, daß er einer der ihren war, treuestes und dankbarstes Angedenken bewahren."

Digitized by Google

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. August einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2452. v. Körösy, Dr. Franz, Karlsruhe i. B., Nelkenstraße 17 bei Wohlleb; durch Bredig.

„ 2453. Austin, G. Wesley, of R. N. Torpedo Factory, Greenock, Scotland.

„ 2454. Associazione Nazionale Fascista fra gli Industriali Metallurgici Italiani, Milano, Via Cappellari 2; durch Bachmann.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2513. Günthel, cand. chem. Max, Physik.-chem. Institut der Universität Leipzig.

„ 2514. Wehner, cand. chem. Günter, Leipzig O 27, Schönbachstr. 23 pt.

„ 2515. Eberius, cand. chem. Ernst, Leipzig S 3, Kronprinzstr. 60.

„ 2516. Möbius, Dr. phil. Ernst, Leipzig S 3, Arndtstr. 43 I.

„ 2517. Whetzel, J. C., 210 Semple Str., Oakland, Pittsburgh, Pa. (A.E.S.)

„ 2518. Edler, L. W., Dr., 210 Chemistry Bldg., University of Illinois, Urbana III. (A.E.S.)

„ 2519. Gutsche, cand. chem. Hugo, Breslau, Gabitzstr. 70.

Adressenänderungen.

Nr. 2075. Günther, Priv.-Doz. Dr. Paul, jetzt Berlin-Wilmersdorf, Württembergische Str. 25/26 bei Frau Werner; früher Charlottenburg 2.

„ 2404. Zinzadze, stud. chem. Schalwa, jetzt Breslau 16, Tiergartenstr. 19 I, bei Brücke; früher Uferzeile 9 p.

„ 1745. Reiner, Priv.-Doz. Dr. Ladislaus, jetzt The Burroughs Wellcome Research Laboratory, Terckahve N.-Y. U.S.A.; früher Pécs (Ungarn).

„ 1724. Zieren, Dr. Alfons, jetzt Brüssel-Etterbeek, 157 Rue des Atrebates; früher Berlin-Friedenau.

„ 2149. Spangenberg, Prof. Dr. K., jetzt Breslau I, Schuhbrücke 38/39, Mineralogisch-Petrographisches Institut; früher Kiel.

„ 1482. Chemische Werke Grenzach A.-G. haben ihre Firma geändert in: F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G., Berlin, Chemische Fabrik.

Abkommen zwischen The Faraday Society (F.S.) und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (D.B.G.).

Wir können den Mitgliedern der D.B.G. die erfreuliche Mitteilung machen, daß zwischen der F.S. und D.B.G. ein Vertrag abgeschlossen wurde, der den Eintritt der Mitglieder beider Gesellschaften in die betreffende befreundete Gesellschaft durch gegenseitige Gewährung besonderer Vergünstigungen wesentlich erleichtern wird.

Im folgenden teilen wir den Wortlaut des Vertrages mit:

1. Die Mitglieder jeder Gesellschaft erhalten Anspruch auf die vollen Rechte der Mitgliedschaft bei der anderen Gesellschaft gegen Zahlung eines Jahresbeitrages, der sich, wie nachstehend ausgeführt, regelt. Ein Eintrittsgeld ist nicht zu zahlen.

2. Die vollen Rechte der Mitgliedschaft sollen einschließen den kostenlosen Bezug aller derjenigen Veröffentlichungen der Faraday Society und der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, die diese Gesellschaften ihren Mitgliedern kostenlos liefern. Alle anderen Veröffentlichungen werden den Mitgliedern zu dem diesen jeweils eingeräumten Vorzugspreise zur Verfügung gestellt. Außerdem erstrecken sich die vollen Rechte der Mitgliedschaft auch auf alle anderen Vorrechte, die die Faraday Society und die Deutsche Bunsen-Gesellschaft ihren Mitgliedern gewähren.

3. Wird ein Mitglied der einen vertragsabschließenden Gesellschaft Mitglied der anderen vertragsabschließenden Gesellschaft, so erhält es von der letzteren einen Rabatt von 10% (zehn Prozent) auf den jeweils von der betreffenden Gesellschaft festgesetzten jährlichen Mitgliedsbeitrag auf die Dauer seiner Mitgliedschaft.

4. Jede der vertragsabschließenden Gesellschaften zieht von ihren Mitgliedern, die Mitglieder der anderen Gesellschaft sind, die nach Absatz 3 zu zahlenden Mitgliedsbeiträge ein und rechnet darüber am 31. Dezember jeden Jahres mit der anderen Gesellschaft ab. Die mit der Einziehung der Beiträge verbundenen Unkosten trägt die die Beiträge einziehende Gesellschaft.

5. Dieser Vertrag gilt zunächst bis zum 31. Dezember 1932 und soll dann je nach Vereinbarung für die Dauer von drei Jahren oder mehr zu erneuern sein. Jede Gesellschaft, die sich von dem Vertrage zurückzuziehen wünscht, hat die Pflicht, dieses 6 Monate vorher anzuzeigen.

Wir möchten unseren Mitgliedern angelegentlichst empfehlen, von diesen Vergünstigungen durch Beitritt zur Faraday Society zahlreich Gebrauch zu machen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft bei der F.S. sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Seelze bei Hannover Nr. 197.

Zahlungen des Mitgliedsbeitrages für die F.S. (36.— RM. statt 40 RM.) sind zu richten an das Bankkonto bei der Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1, oder auf das Postscheckkonto Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Der Schatzmeister der D.B.G. rechnet in bestimmten Zeiträumen mit der F.S. ab.

Nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages ist jedes Mitglied der D.B.G. ohne weiteres Mitglied der F.S. geworden und bezieht von da ab die Veröffentlichungen der F.S.

Der Vorstand der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Transactions of the Faraday Society.

Blatt Nr. 99.

Vol. XXV. Part 8. August, 1929.

Contents.

The Kinetics of the Interaction of Esters with Potassium Alkyl Oxides in Alcohol Water Mixtures. Part I. The Reaction between Potassium Ethyl Oxide and Ethyl Acetate in Ethyl Alcohol Water Mixtures. By R. F. W. Selman and P. Bainbridge Fletcher.

The Reactivity of Glucose in Presence of Hydrochloric Acid. Part II. By Emyr Alun Moelwyn-Hughes.

Digitized by Google

Decomposition of Ethylene by Ultra-Violet Light. By R. B. Mooney and E. B. Ludlam.
An Enquiry into the Catalytic Activity of Molten Tin. The Relative Efficiencies of Tin and its Oxides as Catalysts for the Reduction of Nitrobenzene Vapour. By Gwyn Williams.
The Regain of Stretched Fibres and the Porous Structure of Wool. By A. T. King.
A Study of the Viscosity of Rubber Latex. By C. M. Blow.
The Utilsation of Natural Gases for the Ammonia Process. By H. Liander.
Reviews of Books.

Sonderberichte folgender Hauptverhandlungen der Faraday Society können von den Mitgliedern dieser Gesellschaft zu besonders ermäßigten Preisen von den Verlegern:
Gurney and Jackson, London: 33 Paternoster Row, E.C.4, Edinburgh: Tweeddale Court,
käuflich erworben werden:

The Co-ordination of Scientific Publication 1918	£ 0.3.0
Electrodeposition and Electroplating 1920 . .	£ 0.10.6
The Failure of Metals under Internal and Prolonged Stress, 1921	£ 0.9.0
The Generation and Utilsation of Cold, 1922 .	£ 0.10.6
The Electronic Theory of Valency, 1923 . . .	£ 0.10.6
The Physical Chemistry of Photographic Prozess, 1923	£ 0.12.6
Electrode Reactions and Equilibria, 1923 . .	£ 0.10.6
Atmospheric Corrosion (First Report) 1924 . .	£ 0.7.6
Base Exchange in Soils, 1924	£ 0.5.0
Fluxes and Slags in Metal Melting and Working, 1924	£ 0.7.6
Physical and Physico-Chemical Problems Relating to Textile Fibres, 1924	£ 0.7.6
The Physical Chemistry of Steel-Making Processes, 1925	£ 0.8.6
Photo-Chemical Reaction in Liquids and Gases, 1926	£ 0.15.6
Explosive Reactions in Gaseous Media, 1926 .	£ 0.10.0
Physical Phenomena at Interfaces, 1926 . . .	£ 0.7.6
Atmospheric Corrosion (Second Report), 1927 .	£ 0.8.6
The Theory of Strong Electrolytes, 1927 . . .	£ 0.15.6
Cohesion and Related Problems, 1927	£ 0.10.6
Homogeneous Catalysis, 1928	£ 0.12.6

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van t' Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van t' Hoff-Stiftung", gegründet 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, die in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, die mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, denen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl, der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van t' Hoff-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1930 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holl. Gulden. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu dem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van t' Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1929 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van t' Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender,
J. P. Wibaut, Schriftführer.

Wenzel's Adreßbuch der Chemischen Industrie.

Der Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin N 24, Friedrichstr. 105b, hat zusammen mit dem Verlage Rudolf Mückenberger das seit Jahrzehnten bekannte Wenzel'sche Adreßbuch käuflich erworben. Der Verlag wird bestrebt sein, den „Wenzel" unter der bewährten bisherigen Schriftleitung und auch zum Teil geschäftlichen Leitung weiterzuführen und auszubauen.

In Vorbereitung ist die XVII. Ausgabe, zu der der größte Teil der Chemischen Industrie bereits seine Voranmeldungen und Aufträge erteilt hat. Die Mitglieder-Interessenten seien hiermit an die Wichtigkeit ihrer Beteiligung am „Wenzel" erinnert und werden um möglichst umgehende Rücksendung der Fragebogen an den Verlag gebeten.

Technischer Literatur-Kalender.

Das Vorzugsangebot des Verlages R. Oldenbourg für unsere Mitglieder (20,— M. statt 24,— M.) ist vom Verlag R. Oldenbourg bis zum 31. Dezember 1929 verlängert worden.

Tables Annuelles de Constantes & Données Numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie.

Wir haben den Mitgliedern der D. B. G. im Mai- und Juniheft Vorzugspreise für den Bezug der Tabellen bekanntgegeben. Wir teilen heute mit, daß der Termin für diese Sonderbedingungen bis zum 31. Oktober 1929 verlängert worden ist.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Bulletin of the Institute of physical and chemical research. Vol. VIII, No. 3.

2. Vol. VIII., No. 6.

Daraus ist zu erwähnen:

Viscosity of vapours of Organic compounds, Part I. By T. Titani.

On the Nature of streamer corona discharge (Streifenentladung). By K. Honda.

On the Nickel catalyser. I. On the Catalyser prepared from Ni-chloride. By T. Kusama and Y. Uno.

Thermochemische Untersuchungen des Erdöls.

Thermochemische Veränderung des Squalens. Von R. Abe und G. Shobayashi.

3. Scientific papers of the Institut of physical and chemical research. Vol. 10.

a) The Radioactive constituents of hokutolites and other minerals in Japan. By J. Yoshimura.

b) No. 190.

c) No. 191.

4. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory. Vol. LVI. April 1929. No. 4.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Digitized by Google

SEP 23 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 9 Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin September 1929 (S. 527—750)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Gebr. Heine Viersen Rhld.
Größte Zentrifugenfabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des neunten Heftes

XXXIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V. vom 8. bis 12. Mai 1929 in Berlin 527
Ansprachen 527
I. Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema: „Die heterogene Katalyse". . . . 533
Vier Bemerkungen über heterogene Katalyse. Von F. Haber 533
Die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen. Von Max Bodenstein 535
Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse. Von H. R. Kruyt . . 539
Diskussion: Reichinstein 542
Über aktive Stellen an Katalysatoren. Von Hugh S. Taylor 542
Diskussion: Smekal, Taylor, Grimm 548
Über die chemische Konstitution des Atmungsferments. Von Otto Warburg 549
Quantenmechanische Deutung des Vorgangs der Aktivierung. Von F. London 552
Diskussion: Stern, London 555
Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse. Von M. Volmer . 555
Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen. Von M. Polanyi 561
Diskussion: Grimm 567
II. Einzelvorträge zum Hauptthema 567
Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse. Von Adolf Smekal 567
Diskussion: Hüttig, Mark, Volmer, Smekal . 572
Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments. Von G.-M. Schwab und E. Pietsch 573
Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktionen. Von E. Pietsch, A. Kotowski und Fräulein G. Berend 582
Diskussion: Frankenburger, Franck, Smekal, Kohlschütter, Pietsch, Feussner, Polanyi, Volmer, Bodenstein, Zisch, Ryschkewitsch, Schwab 584
Über den Nachweis adsorbierter Schichten mit Elektronenwellen. Von E. Rupp 586
Diskussion: Grimm, Rupp, Frankenburger, Mark 589
Studien über atomar verteiltes Eisen. Von W. Frankenburger und K. Mayrhofer 590
Diskussion: Cassel, Frankenburger, Weichselfelder, Wietzel, Polányi 599
Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges. Von H. Kälberer, H. Mark und C. Schuster 600
Diskussion: Magnus, Mark 602
Über die Anlagerung von gasförmigem Halogenwasserstoff an ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Einfluß von Kontaktsubstanzen. Von J. P. Wibaut 602
Diskussion: Grimm, Wibaut 605
Neuere Messungen über katalytischen Ammoniakzerfall. Von Georg-Maria Schwab u. Frl. Hildegard Schmidt 605
Diskussion: Cassel, Schwab 607
Über die Auflockerungswärme und die Aktivierungswärme einiger Oxyde und Sulfide. Von Kurt Fischbeck 607
Diskussion: Reihlen, Fischbeck 610
Die Katalyse des Hydroperoxyds durch Wolfram. Von A. Lottermoser 610
Die Kinetik der Zellgärung vom Standpunkt einer Reaktion im geschlossenen Raum. Von F. F. Nord und J. Weichherz 612
III. Einzelvorträge verschiedenen Inhalts . 618
Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums. Von F. Simon 618
Die Metastabilität der Materie und unsere physikalischen „Konstanten". Von Ernst Cohen . . 620
Diskussion: Nernst, Cohen, Simon, Grimm, van Liempt, Lange 620
Die Eigenschaften des Parawasserstoffes. Von K. F. Bonhoeffer und P. Harteck 621
Diskussion: Clusius, Eucken, Bronn, Bonhoeffer 623
Drehimpuls und Wirkungsquerschnitt bei chemischen Elementarprozessen. Von H. Beutler und E. Rabinowitsch 62
Diskussion: Frankenburger, Beutler, Walden, 62
Über die Stabilität des Submikrons. Kristallösung und Kristallbildung. Von J. Traube 62
Diskussion: Smekal, Traube, Quittner 62
Über Thermolyse fester Stoffe (Ludwig-Soret-Phänomen). Von H. Reinhold 62
Diskussion: Masing, Reinhold 63
Zum thermodynamischen Verhalten konzentrierter Lösungen. Von R. Fricke 63
Diskussion: Nernst, Fricke, Walden 63
Adsorption und Gasreibung. Von Carl Drucker . 63
Diskussion: Reichinstein, Wohl, Drucker . . 63
Ein Mittel zur Verhinderung von Wärmeverlusten bei Gasexplosionen und seine Verwertung zur Neubestimmung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes. Von Kurt Wohl und Günter von Elbe 63
Die thermische Reaktion zwischen Brom und Ozon. Von Bernard Lewis und A. J. Schumacher 63
Diskussion: Lewis, Zintl, Schumacher 63
Nitrylchlorid: Bildung und thermischer Zerfall. Von A. J. Schumacher und G. Sprenger 63
Kinetik der Passivitätserscheinungen. Von W. J. Müller 63
Diskussion: Reichinstein, Müller 63
Die elektrolytische Gewinnung des Fluors aus Kaliumfluoridschmelzen. Von Karl Fredenhagen und Oswald Th. Krefft 63
Diskussion: Fischer, Krefft, v. Wartenberg . 63
Nachweis von Protonen in Metallen. Von Alfred Coehn 63
Diskussion: Bennewitz, Suhrmann, Tammann. 63
Über die Änderung des elektrischen Zustandes von Metalloberflächen durch Beladen mit H^+-Ionen und durch Elektronenbombardement. Von Rud. Suhrmann 63
Diskussion: Swinne, Suhrmann, v. Hartel, Eucken 63
Über die Temperaturabhängigkeit der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers. Von O. Koenig und E. Lange 63
Einfluß der Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums. Von M. Centnerszwer 63
Diskussion: W. J. Müller, Grube, Reichinstein, Weißberger, Centnerszwer 70
Über die Zusammenhänge der Potentiale der Halogenionen und ihrer Ultraviolettabsorption in wäßriger Lösung. Von G. Scheibe 70
Über das elektrochemische Verhalten von Gold und Platin in salzsaurer Lösung. Von Georg Grube 70
Diskussion: W. J. Müller, Schall, Friedrich Müller, Grube 70
Neue Versuche über die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren. Von Fr. Fichter 70
Über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff-Monoxyd, -Dioxyd und -Trioxyd. Von E. Abel und J. Proisl 71
Diskussion: Schumacher, Abel, Brode, Biltz . 71
Über das System H_2O, CO_2 und NH_3. Von Ernst Jänecke 71
Diskussion: Grimm, Jänecke 72
Das Wachstum des kolloiden Silbers in Gelatineschichten. Von Hans Arens und John Eggert 72
Über den aktiven Stickstoff. Von Zoltan Bay und Werner Steiner 73
Diskussion: Schultze, Steiner, Lewis, Tiede, Beutler 73
Die Bromierung des Benzols unter Mitwirkung des Lichtes als Katalysator. Von Walter Meidinger 73
Bericht des Vorstandes für die XXXIV. Hauptversammlung in Berlin am 8.—12. Mai 1929 . . . 74
Geschäftliche Sitzung 74
Zeitschriftenschau 74
Nachrichtenteil 74
Versammlungen und Versammlungsberichte . . . 74
Hochschul- und Personalnachrichten 74
Vereinsnachrichten 75

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** September 1929. Nr. 9 (S. 527—750).

XXXIV. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

vom 8. bis 12. Mai 1929 in Berlin.

Ansprachen.

Sitzung Freitag, den 10. Mai 1929.

Vorsitzender Prof. Dr. Bodenstein: Hochansehnliche Versammlung! Ich bin entgegen unseren bisherigen Gepflogenheiten nicht in der Lage, die diesjährige, die 34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie heute an dieser Stelle zu eröffnen. Das ist nämlich schon gestern geschehen. Wir haben gestern nachmittag bereits eine Sitzung gehabt, die uns eine Reihe hochinteressanter Mitteilungen brachte[1]); wir haben diese Sitzung abhalten müssen, weil die Fülle des Materials anders nicht zu bewältigen ist. Aber wir durften unseren Ehrengästen schwerlich zumuten, am gestrigen Feiertage um 2 Uhr nachmittags zu einer Eröffnungssitzung zu erscheinen, und so haben wir beschlossen, am Freitag vormittag nach dem Himmelfahrtstage wie immer die festliche Sitzung zu veranstalten, die uns den Besuch der Vertreter der Behörden und der befreundeten Vereine bringt und deren Inhalt im wesentlichen den zusammenhängenden Vorträgen zum Hauptverhandlungsthema gewidmet ist.

So habe ich die Ehre, alle, die heute in so reicher Zahl erschienen sind, aufs herzlichste zu begrüßen; die Herren, die die Freundlichkeit haben, die Reichsregierung und die preußische Staatsregierung zu vertreten, die Herren von der Verwaltung der Stadt, deren Mauern unsere Tagung umschließen, die Vertreter zahlreicher Behörden, unserer hohen Schulen und unserer gelehrten Gesellschaften — der gelehrten Gesellschaften in dem Sinne, daß sie selbst die Gelehrsamkeit pflegen und daß sie andererseits materielle Hilfe leisten bei der Pflege der Gelehrsamkeit —, die Herren, die durch ihre Tätigkeit in unserem Ehrenausschuß vielfach in äußerst wirksamer Weise dazu beigetragen haben, daß diese Tagung mit einem so vielversprechenden Programm ausgestattet werden konnte; ich begrüße die Delegierten der unserer Gesellschaft befreundeten Vereine, ich begrüße die Männer der Tagespresse, und ich begrüße schließlich alle die Mitglieder unserer lieben Bunsen-Gesellschaft, sowie diejenigen, die neben diesen zahlreich erschienen sind, um an unserer fachlichen Arbeit teilzunehmen.

Es ist nicht das erstemal, daß die Deutsche Bunsen-Gesellschaft in Berlin ihre Tagung abhält. Zweimal war das schon der Fall, 1916 und 1918, in schwerer Zeit. Nur eine bescheidene Zahl von Fachgenossen fand damals die Möglichkeit, der Tagung beizuwohnen. Ohne Teilnahme der Behörden und der befreundeten Vereine, ohne Mitwirkung der Presse fand sie statt, ausschließlich ernster, fachlicher Arbeit gewidmet in Vorträgen und Diskussionen.

Diesmal soll gewiß nicht weniger Arbeit geleistet werden; arbeitsreich sind unsere Tagungen stets gewesen. Aber neben der rein fachlichen Arbeit dienen unsere Tagungen ja doch auch dem Zweck, die Bestrebungen und die Leistungen unserer Gesellschaft nach außen zur Geltung zu bringen, sie zu verknüpfen mit der Tätigkeit derjenigen Stellen, die sie fördern, und derjenigen, die sie nützen. Da wir heute in der Reichshauptstadt in besonderem Maße die Freude haben, die Vertreter sehr zahlreicher solcher Stellen unter uns zu sehen, so mag es erlaubt sein, über die Bestrebungen der Bunsen-Gesellschaft ein paar Worte zu sagen und dabei auch von ihrer Geschichte ein wenig zu sprechen, die auch von unseren Mitgliedern nur mehr eine recht bescheidene Anzahl von Anfang an miterlebt hat.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie ist nicht unter diesem Namen in die Welt getreten. Sie wurde vielmehr im Jahre 1894 gegründet als „Deutsche Elektrochemische Gesellschaft". Das war zu einer Zeit, als die wissenschaftliche Elektrochemie eine beispiellose Entwicklung durchmachte, als unter der Ägide von Ostwald, Arrhenius, van t'Hoff, Nernst, Kohlrausch die Theorie der elektrolytisch leitenden Lösungen, der galvanischen Elemente und der elektrolytischen Zellen eine Fülle altbekannter Erscheinungen verstehen lehrte, und eine noch größere Fülle von neuen Erscheinungen auffand zur Stütze und zur Weiterentwicklung der neugeschaffenen Theorien. Es war aber andererseits auch zu einer Zeit, in der — größtenteils

[1]) Diese sind in diesem Hefte im Zusammenhang mit anderen später gestellt.

Digitized by Google

rein empirisch — sich eine Reihe elektrochemischer und elektrothermischer Prozesse in der Praxis durchsetzte, neben der schon älteren Raffination des Kupfers die elektrolytische Zerlegung von Kochsalz und Chlorkalium in Chlor und Alkali, die Darstellung der Leichtmetalle, Magnesium, Natrium, Aluminium, die Gewinnung von Calciumcarbid und Carborundum, sowie eine große Anzahl ähnlicher Vorgänge.

Da war es das Ziel der neugegründeten Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, in diesem Arbeitsgebiet Wissenschaft und Technik zusammenzufassen zu gegenseitiger Befruchtung und Durchdringung. Wenn wir die Entwicklung der Elektrochemie um die Jahrhundertwende rückschauend betrachten, so können wir ohne Überhebung sagen, daß unsere Elektrochemische Gesellschaft und ihre Mitglieder sowohl in der Wissenschaft wie in der Industrie gute Arbeit geleistet haben.

Aber das Kleid wurde unserer Gesellschaft bald zu eng. Neben der Elektrochemie entwickelten sich die übrigen Zweige der physikalischen Chemie aufs lebhafteste. In Wissenschaft und Technik brachte die Lehre vom chemischen Gleichgewicht, von der Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse, von zahlreichen anderen hierher gehörigen Wissensgebieten viele neue Erkenntnisse und durch deren Anwendung neue technische Fortschritte.

Da fand der Vorschlag Ostwalds, die Ziele der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu erweitern und auf das Gesamtgebiet der physikalischen Chemie auszudehnen, einen guten Boden. Im Jahre 1902 erhielt unsere Gesellschaft ihre heutige Form und ihren heutigen Namen. Auch hier dürfen wir im Rückblick auf das verflossene Vierteljahrhundert feststellen, daß Tüchtiges in der wissenschaftlichen Forschung und in ihrer Anwendung innerhalb der Technik geschaffen worden ist.

Aber daß das geschehen konnte und daß es weiter geschehen kann, dazu ist nötig, daß an geeigneten Unterrichtsstellen dauernd der Nachwuchs für Forschung und Praxis Gelegenheit zur Ausbildung findet. Dies ist ein Problem, das um so schwieriger wird, je komplizierter die gedanklichen und apparativen Hilfsmittel werden, die für beides gebraucht werden. Leider müssen wir heute feststellen, daß die Entwicklung unserer Unterrichtsinstitute und Forschungsinstitute mit der Bedeutung unseres Arbeitsgebietes nicht Schritt gehalten hat. Auf unserer letztjährigen Tagung in München mußte der bayerische Herr Unterrichtsminister feststellen, daß an der großen Technischen Hochschule zu München kein Lehrstuhl für physikalische Chemie vorhanden ist. Wenn wir unsere norddeutschen Schulen durchmustern, so finden wir hier und da den gleichen Zustand.

Das ist ein schwerer Mangel. Daß die Unterrichtsverwaltungen ihn anerkennen, hat der bayerische Herr Minister auf unserer vorjährigen Tagung ausgesprochen. In unserem preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung herrscht dieselbe Ansicht. Die Schwierigkeiten liegen daher nur auf dem Gebiet der Finanzen. Daß die finanziellen Verhältnisse bei uns sehr ungünstig sind und zur Sparsamkeit zwingen, ist für uns eine Binsenwahrheit. Aber die Frage unserer Unterrichtsinstitute muß hier in besonderer Weise betrachtet werden. Wenn der Staat an altverdiente Beamte Pensionen zahlt oder Renten an Arbeiter, die ihre Arbeitszeit hinter sich haben, so sind das gewiß notwendige Ausgaben. Wenn er für Zwecke der Wissenschaft und der Kunst Aufwendungen macht, so sind sie ebenso notwendig, ja sie sind ein nobile officium. Wenn aber Ausgaben für so eminent anwendbare und angewandte Wissenschaften wie die Physik und Chemie erfolgen, dann erscheinen sie nur im Haushalt als Ausgaben, in Wahrheit sind sie angelegte Kapitalien. Wir wollen als Hauptthema dieser Tagung das Problem der heterogenen Katalyse behandeln. Die heterogene Katalyse ist aber nichts anderes als die Weiterentwicklung und die Ausdehnung der Kenntnisse, die uns zu dem wirtschaftlich größten und wichtigsten Einzelzweige aller Industrien geführt haben. Die katalytische Bindung des Stickstoffs zu Ammoniak und seine Weiterverarbeitung geben zur Zeit in Deutschland mindestens 30000 Menschen Brot; sie steigern die Erträgnisse unseres Bodens in gewaltigem Ausmaß und ersparen uns überdies eine jährliche Einfuhr von Chilesalpeter, die ca. 700000 t gebundenen Stickstoffs im Werte von etwa 700 Millionen Mark entspricht. Ganz abgesehen von allen Steuern, die diese Betriebe dem Staate bringen, zeigt schon die Zahl allein, daß wir ohne diese Industrie unsere Tributlast noch weniger tragen könnten, als es heute überhaupt möglich ist.

Diese Industrie ist das denkbar direkteste Produkt der angewandten physikalischen Chemie, wenn auch gewiß die gewaltige Leistung des Ingenieurs nicht verkannt werden soll, die für die Ausgestaltung des Verfahrens in der Praxis notwendig war. Geschaffen wurde diese Industrie von Männern, die die Deutsche Bunsen-Gesellschaft mit Stolz zu ihren Mitgliedern zählt, von Haber, der auf Grund seiner Feststellungen über die wissenschaftlichen Grundlagen trotz deren ungünstiger Lage den Mut hatte, eine praktische Verwendung ins Auge zu fassen und der ihr die Wege wies, von Bosch, der auf dieser Grundlage das große technische Verfahren schuf, von Mittasch, der die mannigfachen kontaktchemischen Fragen und Schwierigkeiten löste, die bei dieser Schöpfung auftraten, und der dabei in gemeinsamer Arbeit mit Bosch das bis dahin kaum benutzte Prinzip der Verwendung von Mischkatalysatoren mit größtem Erfolg durchführte und endlich von Nernst, der zwar der Möglichkeit einer technischen Durchführung der Synthese skeptisch gegenüberstand

Digitized by Google

und sich an ihrer Entwickelung nicht beteiligt hat, der aber durch seine wissenschaftlichen Messungen und die bei ihnen zum ersten Male angewandte Benutzung hoher Drucke unzweifelhaft stark anregend gewirkt hat.

So, glaube ich, darf ich mit aller Bestimmtheit an dieser Stelle aussprechen: die für den Unterricht und die Forschung in Physik und Chemie ausgegebenen Gelder sind für den Staat die beste Kapitalsanlage; Reich und Länder können ihre Gelder gar nicht besser verwerten, als indem sie die Bestrebungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft ausgiebig unterstützen.

So begrüße ich die Versammlung und gebe der Hoffnung Ausdruck, daß unsere Tagung von Erfolg begleitet sein möge. (Lebhafter Beifall.)

Staatsminister Dr. Saemisch: Hochansehnliche Versammlung! Meine Damen und Herren! Gestatten Sie mir, daß ich in kurzen, unvorbereiteten Worten die Rolle des Dolmetschers für die Reichsregierung und die Staatsregierung übernehme. Es entspricht Ihrem und auch meinem Empfinden, daß die Anteilnahme der Reichsregierung und der preußischen Staatsregierung an dieser Stelle bei dem offiziellen Beginn Ihrer Tagung Ausdruck finden muß, auch wenn die zuständigen Herren Reichsminister und der zuständige preußische Herr Staatsminister der Unterrichtsverwaltung zu ihrem großen Bedauern verhindert sind, Ihrer freundlichen Einladung folgend hier zu erscheinen. Die Anteilnahme, die die Reichsregierung und die preußische Staatsregierung Ihren Arbeiten entgegenbringen, ist — dessen bin ich sicher — außerordentlich groß, und ich darf daher in beider Namen Ihnen den Dank für Ihre Einladung, die Grüße und die besten Wünsche für Ihre Tagung übermitteln.

Meine Damen und Herren! Ihr Herr Vorsitzender hat, ich möchte sagen, beinahe in launiger Weise angedeutet, welche materielle Bedeutung das Forschungs- und Arbeitsgebiet der Bunsen-Gesellschaft für die deutsche Wirtschaft und damit für das Reich und die Länder hat. Nun, das ist Ihnen vielleicht besser bekannt als mir, obwohl auch ich den Dingen nicht ganz fernstehe. Wir alle wissen, eine wie große materielle nnd damit finanzielle Bedeutung Ihre Arbeiten in letzter Auswirkung haben. Aber ich möchte doch nicht glauben, daß lediglich aus dieser nüchternen, realistischen Erwägung heraus die Forderung, die Ihr Herr Vorsitzender soeben ausgesprochen hat, ihre innere Begründung findet, die Forderung, daß die wissenschaftliche Forschung und die Unterrichtstätigkeit durch die öffentlichen Mittel des Reiches oder der Länder, insbesondere des preußischen Staates gefördert werden müssen, sondern ich möchte mich zum Bekenner der Auffassung machen, daß es, wie der Herr Vorsitzende ja auch schon zum Ausdruck brachte, nicht nur ein nobile officium der öffentlichen Verbände ist, sondern daß es der edelste und vornehmste Beruf aller Kulturstaaten ist, ihre Mittel, soweit sie dazu in der Lage sind, der Förderung der Wissenschaft zu widmen. Ich brauche hier nicht an das stolze Wort zu erinnern, das seinerzeit bei der Gründung der Berliner Universität nach den Freiheitskriegen, in der schwersten Zeit Preußens, gesprochen worden ist, daß wir das, was wir an physischen Kräften verloren hätten, wieder durch Stärkung und Förderung unserer geistigen Kräfte ersetzen müßten, und zwar auch um ihrer selbst willen. Nur durch geistige Kräfte vollzieht sich der Aufstieg einer Nation, um so schneller, wenn diese geistigen Kräfte nachher in einer letzten, vielfach nicht immer gewollten Auswirkung ihre materiellen Früchte tragen und somit auch die Verzinsung des angelegten Kapitals bringen.

Ich glaube, sagen zu dürfen, daß in diesem Sinne Reichsregierung und Staatsregierung Ihren Arbeiten folgen und Sie mit den besten Wünschen begrüßen. (Lebhafter Beifall.)

Bürgermeister Dr. Scholz (Berlin): Meine hochverehrten Damen und Herren! Es ist mir eine besondere Freude, Sie im Namen der Stadt Berlin und im Namen des zu seinem Bedauern von Berlin abwesenden Herrn Oberbürgermeisters begrüßen zu können. Die Stadt Berlin ist stolz darauf, so viele Vertreter Ihrer Wissenschaft aus dem In- und Auslande auf einer wissenschaftlichen Veranstaltung willkommen heißen zu können, deren Bedeutung — das möchte ich ganz besonders mit Rücksicht auf die bescheidenen Worte des Herrn Vorsitzenden sagen — während der letzten Jahrzehnte nicht nur im Inlande, sondern auch im Auslande unbestritten ist. Ihre Forschungen sind für die deutsche Volkswirtschaft unendlich wichtig geworden, und die Ergebnisse dieser Forschungen werden von allen Interessenten mit Hoffnungen und mit Wünschen erwartet. Zu diesen Interessenten gehören die deutschen Städte, gehört die Reichshauptstadt in erster Linie. Haben wir doch in unsern Mauern eine große Anzahl der Unternehmungen, die auf Ihrer Wissenschaft aufgebaut sind oder die zum größten Teil die Ergebnisse Ihrer Forschungen nutzen, die damit vielen Zehntausenden Dasein, Unterhalt und Brot geben! Haben wir doch in unserer Stadt eine große Zahl der wissenschaftlichen Institute, die Ihren Forschungen gewidmet sind, und sind wir doch auch in allen möglichen Einrichtungen mit Ihrer Wissenschaft aufs engste verbunden!

So darf ich Sie gerade auch wegen dieser Verbundenheit mit wenigen, aber herzlichen Worten bei uns willkommen heißen und Ihnen wünschen, daß die Ergebnisse Ihrer Beratungen fruchtbringend sein mögen. (Bravo!)

Aber wir wünschen Ihnen noch etwas anderes. Der Herr Vorsitzende hat darauf hingewiesen, daß Sie zum dritten Male in Berlin sind, daß auf den früheren Tagungen lediglich Fachsitzungen, reine Arbeitssitzungen abgehalten worden sind, daß Sie aber diesmal die Gelegenheit benutzen wollen, auch

Digitized by Google

mit weiteren Kreisen, mit Vertretern der Stadt Berlin in Berührung zu kommen. So wünschen wir Ihnen, daß Ihnen nach den Tagen der Arbeit auch einige Erholung beschieden sein möge und daß Sie — so wollen wir hoffen — auch auf Ihrem Ausflug in diesen Maientagen merken mögen, daß endlich Winterstürme wichen dem Wonnemond. Seien Sie herzlich willkommen! Wir wünschen Ihnen für Ihre Tagung den besten Verlauf. (Starker Beifall.)

Exzellenz Staatsminister a. D. Schmidt-Ott: Meine verehrten Damen und Herren! Es sind 40 Jahre her, daß ich den Meister der physikalischen Chemie Ostwald im Auftrage meines Freundes Althoff in Leipzig besuchte, und es sind ungefähr 20 Jahre her, daß ich mir bei Arrhenius Rat und Hilfe erbat wegen der Berufung meines Freundes Haber zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektro-Chemie. Wenn ich die Entwicklung dieser Wissenschaft, wie sie auch in Ihrem reichen Programm zum Ausdruck kommt, überblicke, so erfüllt mich eine unverhohlene Bewunderung, und ich meine: man darf trotz Schiller doch einmal rühmend hervorheben, daß sie herrliche Früchte für das Vaterland getragen und die Mauern der Stadt vor der Armut beschützt hat. Es bleibt darum nicht weniger wahr: „Wer um die Göttin freit, suche in ihr nicht das Weib." Die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften, die mit der Hilfe des Reiches und unter Mitwirkung aller deutschen Hochschulen und Akademien hauptsächlich dem Zwecke dienen soll, diejenigen Zweige der Wissenschaft zu fördern, die der nationalen Wirtschaft, der Volksgesundheit und dem Volkswohl gewidmet sind, hat darum nicht weniger die reine Forschung, wie sie auch Ihren Bestrebungen zugrunde liegt, auf ihre Fahne geschrieben; sie hat dank der opferwilligen Mitwirkung der deutschen Professoren und Forscher bisher einiges zur Entwicklung auch Ihrer Wissenschaft beitragen können. Sie ist, wie Sie wissen, durch eine Kürzung der Mittel in eine schwere Krise geraten. Aber wir hoffen trotzdem, daß diese Krise überwunden wird. Soweit die Notgemeinschaft der Wissenschaften mit ihren Mitteln in der Lage ist, wird sie auch weiterhin Ihren wissenschaftlichen Bestrebungen Hilfe angedeihen lassen. Jedenfalls wünsche ich Ihrer ganzen Wissenschaft immer neue große Erfolge und ihrer Versammlung die schönsten Ergebnisse. (Bravo!)

Geheimrat Prof. Dr. Walden: Exzellenzen! Herr Staatsminister, Magnifizenzen! Herr Präsident! Hochverehrte Damen und Herren! Als jüngster Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft ist mir die hohe Ehre zuteil geworden, im Namen der wissenschaftlichen Vereine zu Ihrer heutigen Tagung einige Begrüßungsworte zu sprechen. Ein Teil meiner Begrüßung besteht darin, daß ich die Liste der verschiedenen Vereine verlese und Sie auf diese Weise ein wenig mit den verschiedenen Interessengebieten bekanntmache, deren Vertreter hierher geeilt sind und die sich alle aufs innigste verbunden fühlen mit der Bunsen-Gesellschaft. Alle diese wissenschaftlichen Vereine erwarten von den Erfolgen der Bunsen-Gesellschaft auch Erfolge für sich selbst. Ich überbringe also die Grüße der Deutschen Chemischen Gesellschaft als der Schwestergesellschaft der Bunsen-Gesellschaft, des Reichsgesundheitsamts, des Reichspatentamts als der Registrierstelle für die Erfindertätigkeit der Menschen im Deutschen Reich, der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, der Chemisch-Technischen Reichsanstalt, der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Dahlem, des Vereins deutscher Chemiker, der Deutschen Gesellschaft für technische Physik, des Vereins deutscher Ingenieure, der Gesellschaft der deutschen Metallhüttenleute, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, des Vereins deutscher Elektrotechniker, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, der Deutschen keramischen Gesellschaft, der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, des Reichsausschusses für Metallschutz und der Kolloidgesellschaft. Damit ist wohl alles, was in wissenschaftlicher Beziehung in Frage kommt, hier vertreten.

Speziell im Namen des Vereins deutscher Chemiker und der Deutschen Chemischen Gesellschaft möchte ich mir gestatten, einige Worte an diesen Gruß anzuschliesen. Der König rief, und alle, alle kamen! Dieses Wort ist ein eigenes Wort. Es klingt merkwürdig, in einem demokratischen Staat vom König zu reden. Wir haben einen König. Wir können als Wissenschaftler, wie es von einem schönen Staat in Asien vor einigen Jahren hieß, von einer „Königlichen Republik" sprechen. (Heiterkeit) Wir haben unseren König in dem Namen, der an der Spitze dieser Gesellschaft steht. Bunsen ist und bleibt ein König in der Wissenschaft, nach allen Seiten befruchtend, regierend, und zwar ein König idealster Art, dessen Wirken man kaum merkt, dessen Taten aber für die Ewigkeit gegeben sind. Dieser König rief, und was die heutige wie die gestrige Versammlung besonders charakterisiert, ist eben, daß sie wirklich alle kamen. Trotz der 34 Jahre, die die Bunsen-Gesellschaft besteht, kann — der Herr Präsident wird mir nicht widersprechen — nicht konstatiert werden, daß wir jemals eine so zahlreiche und so mannigfach aus allen Weltteilen besuchte Versammlung hier in Berlin gehabt haben. Ich sage: in Berlin! Wir in der Provinz blicken ja auf Berlin manchmal mit etwas gemischten Gefühlen. (Heiterkeit) Wenn wir uns von Hause entfernen, so überkommt die Hausfrau manchmal eine gewisse Bangigkeit, und sie sagt: „Kehre nur wieder!". (Große Heiterkeit und Rufe: Hört, hört!) Wenn man von seinen Mitarbeitern, von Frau und Kindern Abschied nimmt, dann heißt

Digitized by Google

es: „Nun, du fährst ins Ausland, dann Glück auf!". Aber es ist doch etwas an diesem Berlin, mehr als man gewöhnlich sagt. Berlin ist wirklich ein geistiges Zentrum. Das ist nicht zu leugnen. (Große Heiterkeit.) Es ist tatsächlich symbolisch, daß wir in diesem Saale tagen. Wir schauen hier die Bilder großer Männer. Sie deuten darauf hin, daß die physikalische Chemie mit ihrer Katalyse doch einmünden muß in die Medizin, in die Biologie und die Biochemie. Zweitens ist es eigentümlich, daß wir eine Reihe von Gästen unter uns sehen, hervorragende Vertreter aus Amerika, aus Princeton, andererseits aus London, aus Kopenhagen, aus Helsingfors, aus Basel usw. Wir sollten sogar Vertreter aus Brüssel begrüßen, und wir haben auch Vertreter aus Paris, indem hochstehende amerikanische Kollegen von dort herübergekommen sind. Aus Österreich, aus der Tschechoslowakei, von Prag, aus Lettland, von überall her sind Kollegen zur Tagung der Bunsen-Gesellschaft erschienen. Was zog sie denn an? Die Bunsen-Gesellschaft existierte schon vordem. An zog sie die Tagung der Bunsen-Gesellschaft in Berlin. Dessen wollen wir aufrichtig und dankbar gedenken.

Nun zum Schluß! Was soll denn nun weiterhin die Bunsen-Gesellschaft tun und was will die Aufzählung der Kollegen aus den verschiedensten Ländern besagen? Sie will besagen, daß wir die Hoffnung haben, daß auch die Wissenschaft, wenn man so will, eine große diplomatische Rolle zu spielen berufen und fähig ist. Wenn auf den Ruf des Vorstandes der Bunsen-Gesellschaft und angelockt durch Berlin selber so viele hervorragende Männer herübergekommen sind, so zeigt sich darin das Sehnen in der Brust der Wissenschaftler, wieder unter einer gemeinsamen großen Flagge als Wissenschaftler zu arbeiten, nicht als Menschen, die einander befehdet haben oder weiter befehden möchten. Ist das nicht ein schöner Ausblick in die Zukunft? Die gestrige Tagung und auch der heutige Tag sowie der morgige Tag bieten uns wieder die frohe Zuversicht des Glaubens an den Fortschritt, an den Fortschritt der Menschheit. Wir wollen das Leben bejahen und nicht in Pessimismus und Zerknirschtheit einhergehen, indem wir sagen: es ist Zeit, daß wir das Haupt mit Asche bestreuen und uns in asiatische, orientalische Philosophie und Weisheit versenken. Es ist Zeit, daß wir wieder einmal Europäer und Träger der alten Kultur sowie Künder einer neuen Kultur werden. So wünsche ich der Bunsen-Gesellschaft, daß ihr in der ganzen Welt immer neue Freunde erstehen und daß diese Freunde auch fernerhin treu zu der Bunsen-Gesellschaft halten. Wir selber glauben an das hohe Ziel und an die Fahne des Königs Bunsen. (Stürmischer Beifall.)

Vors. Prof. Dr. Bodenstein: Meine Damen und Herren! Ich danke im Namen der Bunsen-Gesellschaft und der Gäste, die von den übrigen Vereinen zu unserer Tagung erschienen sind, den Herren Rednern für die freundlichen Worte der Begrüßung, die sie uns gewidmet haben.

Nunmehr habe ich eine erfreuliche Mitteilung über zwei Ehrungen zu machen, die der Vorstand und der ständige Ausschuß unserer Gesellschaft beschlossen haben. Allerdings können diese Ehrungen heute noch nicht in die Praxis umgesetzt werden; aber sie sollen immerhin in einer so glänzenden Versammlung bereits bekannt gegeben werden. Der Vorstand und der ständige Ausschuß haben den Beschluß gefaßt, die Bunsen-Denkmünze in zwei Exemplaren zu verleihen. Die Bunsen-Denkmünze ist bestimmt, Erfolge und Bestrebungen auf dem Gebiete der angewandten physikalischen Chemie, der Verknüpfung der physikalischen Wissenschaft mit der Praxis, auszuzeichnen. Ich habe vorhin von der außerordentlichen Bedeutung der Ammoniaksynthese für unsere Wirtschaft und für die Wissenschaft gesprochen. Dabei habe ich dargelegt, von welchen Männern sie geschaffen worden ist. Einer von diesen, Herr Nernst, hat die Bunsen-Denkmünze erhalten, bevor es eine Ammoniaksynthese gab; den Herren Haber und Bosch wurde sie verliehen wegen der Schaffung dieser Industrie. Jetzt haben Vorstand und ständiger Ausschuß beschlossen, sie auch Herrn Mittasch zu widmen, und ich darf Herrn Mittasch diese Mitteilung machen, die ihn ja wahrscheinlich nicht sehr überraschen wird. (Lebhafter Beifall.) Der Beschluß ist erst vor drei Tagen gefaßt worden, und so kann die Überreichung der Münze heute noch nicht erfolgen, zumal sie ja auch mit der Verpflichtung verbunden ist, daß der Empfänger der Bunsenmedaille über die Arbeiten, die zu seinen Erfolgen geführt haben, einen Vortrag hält. Ich darf also Herrn Mittasch bitten, uns auf der nächstjährigen Hauptversammlung die Ehre eines Vortrages zu geben.

Dr. Mittasch: Meine hochverehrten Damen und Herren! Ich bin durch die Verleihung der Bunsen-Denkmünze auf das allerfreudigste überrascht und empfinde diese Verleihung als eine ganz besonders schöne, ja als die schönste Auszeichnung meiner Lebensarbeit. Nehmen sie bitte meinen herzlichsten, aufrichtigsten Dank für diese Auszeichnung entgegen. (Lebhaftes Bravo!)

Vors. Prof. Dr. Bodenstein: Meine Damen und Herren! Die Ammoniaksynthese ist ein Weg der Stickstoffbindung, der sich, nachdem er gefunden und ausgearbeitet worden war, zu dem wirtschaftlich bedeutendsten entwickelt hat. Aber er ist nicht der älteste. Schon lange vorher ist gefunden worden, daß es möglich ist, den Stickstoff der Luft zu binden und in ein ausgezeichnet wirksames Düngemittel dadurch zu überführen, daß man Calciumcarbid bei passenden Temperaturen mit Stickstoff in Berührung bringt. An der Entwicklung dieses Verfahrens haben die Herren Frank und Caro entscheidende Verdienste, so daß es mit Recht nach ihnen genannt wird. Die Gewinnung von

Digitized by Google

Kalkstickstoff ist heute neben der Ammoniaksynthese eine ganz wesentliche und ergiebige Quelle des gebundenen Stickstoffs. Von den Schöpfern dieser Industrie weilt Herr Frank nicht mehr unter den Lebenden. Wir können unsere Dankbarkeit für ihn empfinden, aber wir sind nicht mehr in der Lage, sie ihm auszudrücken. Um so mehr freuen wir uns, dem anderen, Herrn Geheimrat Nikodem Caro, diese Dankbarkeit dadurch zum Ausdruck bringen zu können, daß wir ihm ebenfalls die Bunsen Denkmünze verleihen. (Lebhafter Beifall) Ich hoffe, daß wir von ihm auf der nächsten Versammlung einen Vortrag über diese Art der Stickstoffbindung entgegennehmen dürfen.

Geheimrat Dr. Caro: Meine sehr geehrten Damen und Herren! Die Überraschung, die mein verehrter Herr Vorredner für sich in Anspruch nahm, ist doppelt und dreifach bei mir vorhanden. Die Verleihung der Bunsen-Denkmünze ist in meinem nunmehr schon ziemlich langem Leben wirklich die höchste Ehrung, die von Fachgenossen und von Freunden stammt. Wir, die wir in der technischen Chemie arbeiten, betrachten die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung als den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht. Alles andere ändert sich. Die besten Maschinen, die besten Apparate, werden, sei es durch Änderung der Konstruktion, sei es durch Änderung der Materialien, in kurzer Zeit veralten. Die wirtschaftlichen Grundlagen eines Vertrages ändern sich etwa durch eine plötzlich auftretende Lohnerhöhung. Die wissenschaftlichen Ergebnisse dagegen bleiben ständig, und nur ihre richtige Anwendung in der Technik bildet das Problem des Fortschritts in der technischen Chemie. So war es auch bei der Industrie, der ich mich seit Jahrzehnten gewidmet habe. Nicht so sehr die Feststellung, daß Stickstoff durch Karbid aufgenommen wird, bildet die Grundlage der technischen Entwicklung, sondern die Grundlage bilden die physikalisch-chemischen Ergebnisse, die durch Untersuchung der Reaktion erzielt worden sind. Erst als man erkannt hat, daß diese Reaktion eine exothermische ist, erst als man festgestellt hat, daß sie umkehrbar ist und insbesondere, nachdem man den physikalischen Verlauf in zwei Abteilungen erkannt hatte, einer die in einem monovarianten System sich vollzieht und einer im Schmelzfluß, erst da war es möglich, diejenige technische Methode anzuwenden, die dieses schon ziemlich alte Verfahren jetzt immer noch als konkurrenzfähig gegenüber dem neuen auf rein physikalisch-chemischer Methode beruhenden Verfahren erscheinen läßt. Auch heute noch werden 25% des Gesamtbedarfs Deutschlands an landwirtschaftlichem Stickstoff nach diesem Verfahren erzeugt. Das ist ein Beweis dafür, daß die Methode sich jung erhalten konnte.

Einer der Herren Vorredner, Herr Prof. Walden, hat in so beredten Worten den König Bunsen gepriesen. Wir sehen, daß eine Arbeit von Bunsen, die Spektralanalyse, noch bis heute ihre allseitig befruchtenden Wirkungen ausübt. Die neuen Methoden der Untersuchungen über den Zustand adsorbierter Stoffe, über die wir heute Näheres hören werden, beruhen auf der etwas abgeänderten Methode der Spektralanalyse. Ich berge in meiner Bibliothek einen ganz besonderen Schatz, nämlich zwei Briefe von Bunsen, gerichtet an Roscoe. Sie sind geschrieben worden, bevor die Publikation — ich glaube: in „Poggendorfs Annalen“ — über die Auffindung der zwei neuen Elemente Rubidium und Caesium erfolgt ist. In diesen Briefen beschreibt Bunsen die Methode der Gewinnung von Rubidium und Caesium und knüpft daran die Worte, daß es doch etwas Schönes ist, wenn man etwas prophetischen Geist in seinen Untersuchungen haben kann. Ich werde mir erlauben, Abdrucke dieser Briefe den Herren Mitgliedern der Bunsengsellschaft zu übermitteln. Der Abdruck wird hergestellt nach dem neuen Verfahren der I. G., er ist dabei vom Original gar nicht zu unterscheiden, sondern ist eine getreue Nachbildung. Ich werde mir gestatten, die Originale Ihrem verehrten Herrn Präsidenten zugehen zu lassen, damit sie einer Bibliothek einverleibt werden, die weniger geheim gehalten wird als meine eigene Bibliothek (Heiterkeit), damit die Kenntnis dieser Briefe in weiteste Kreise dringt als Beweis dafür, wie wirkliche wissenschaftliche Erfolge sich noch nach Jahren und Jahrzehnten auswirken. Ich kann das sehr gut tun; denn wenn ich bisher die Absicht hatte, meinen Erben, den Kindern meiner Tochter die Bunsen-Briefe zu überlassen, so bin ich jetzt in der Lage, ihnen die Bunsen-Medaille zu vermachen. (Sehr gut! und Heiterkeit.) Daß ich das tun kann, dafür danke ich Ihnen von Herzen. (Lebhafter Beifall.)

Vors. Prof. Dr. Bodenstein: Ich habe herzlichst zu danken, Herr Geheimrat, für Ihre freundliche Schenkung, die wir sehr zu schätzen wissen und die wir an die richtige Stelle leiten werden.

Meine Damen und Herren! Wir können nun in den wissenschaftlichen Teil unserer Arbeiten eintreten. Herr Geheimrat Haber hat sich bereit erklärt, zu den zusammenfassenden Vorträgen zum Hauptthema eine kurze Einführung zu geben. Ich darf wohl das allgemeine Einverständnis voraussetzen, wenn ich ihn bitte, seinen Vortrag zu halten.

Digitized by Google

I. Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema: „Die heterogene Katalyse".

Herr F. Haber-Berlin-Dahlem:

VIER BEMERKUNGEN ÜBER HETEROGENE KATALYSE.

(Ansprache des Sitzungsleiters bei der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zur Einleitung der zusammenfassenden Vorträge über denselben Gegenstand).

Geehrte Anwesende!

Ich bitte um Erlaubnis, zur Einleitung unserer Erörterungen vier Bemerkungen vorzubringen.

Ich will erstlich von dem inneren Grund sprechen, der diesen hervorragenden Kreis von Fachgenossen aus verschiedenen Ländern hier zusammenführt, um den Stand unserer theoretischen Kenntnis von der heterogenen Katalyse zu erörtern. Dieser innere Grund scheint mir letzten Endes in dem außerordentlichen Zuwachs gelegen, den die Verwendung der heterogenen Katalyse in der chemischen Technik in dem letzten Jahrzehnt gewonnen hat. Wenn wir die Milchprodukte und die alkoholischen Getränke und ihre Bereitung mit zu der chemischen Industrie zählen, dann war die heterogene Katalyse immer das meist verwendete Hilfsmittel unseres Faches. Bleiben wir im engeren Rahmen unserer gewohnten Fachdefinition, so erinnert sich die ältere Generation, daß es in unseren jungen Tagen von heterogenen Katalysen in der Technik die Darstellung des Formaldehyds aus Methylalkohol, den Deaconschen Chlorprozeß (Chlorwasserstoff + Sauerstoff = Chlor + Wasserdampf) und vor allem die Umsetzung des Schwefeldioxydes mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid gab.

Der Deaconprozeß ist außer Gebrauch gekommen. Das Kontakt-Schwefelsäure-Verfahren hat sich ausgewachsen und liefert nach einer rohen Schätzung, die mir von befreundeter Seite mitgeteilt wird, jährlich rund 3 Millionen Tonnen Säure, etwa im Werte von 180 Millionen Mark. Zu diesen älteren technischen Arbeitsformen ist dann die Fetthärtung getreten, der heute an 300000 Tonnen jährlich unterworfen werden, deren wirtschaftlicher Wert über den der Kontaktschwefelsäure hinausgeht. Dazu gekommen ist dann eine Fülle kleinerer Prozesse. Ich nenne die Verarbeitung von Alkohol auf Äthylen mit Tonerdekontakten, die Reduktion des Naphthalins zu Tetralin, die Reduktion des Nitrobenzols mit Wasserstoff zu Anilin, des Phenols zu Cyklohexanol, die Oxydation des Antracens zu Antrachinon. Alle diese katalytischen Oxydationen und Reduktionen der Technik — sowohl die älteren wie die neueren — treten an wirtschaftlicher Bedeutung zurück gegenüber der Darstellung von Ammoniak aus den Elementen, durch die heute in Deutschland rund 700000 Tonnen Stickstoff und im Auslande rund 190000 Tonnen jährlich in gebundene Form überführt werden. Berücksichtigen wir auch noch die daran anschließenden heterogen katalytischen Prozesse, als da sind Oxydation des Ammoniaks zur Salpetersäure und Harnstoffdarstellung, so kommen wir aus diesem Reaktionskomplex des Stickstoffs zu wirtschaftlichen Werten von nahezu 1 Miliarde Mark im Jahre. So ergibt sich insgesamt ein aus der heterogenen Katalyse herstammender Wirtschaftswert chemischer Erzeugnisse im engeren Bereich der chemischen Industrie (ohne Berücksichtigung der Nahrungs- und Genußmittelindustrie) zwischen 1 und 2 Milliarden Mark im Jahre, von dem wir voraussehen, daß er in einer kurzen Spanne Zeit durch die Hydrierung von Brennstoffen, insbesondere wohl durch die Benzindarstellung aus höher molekularen flüssigen Kohlenwasserstoffen einen großen weiteren Zuwachs erfahren wird.

Das gibt den Hintergrund praktischer Interessen, von dem unser wissenschaftliches Thema sich abhebt.

Der kurze Blick auf die technisch-wirtschaftliche Entwicklung legt nahe, zu zweit in ähnlicher Weise ein schnelles Streiflicht über die Entwicklung unserer theoretischen Vorstellungen gleiten zu lassen. Wir alle fühlen auf diesem Gebiete besonders stark, daß die Theorie hinter der praktischen Anwendung zurückgeblieben ist. Die Lücke, die hier besteht, war naturgemäß vor $^1/_4$ Jahrhundert noch viel größer. Aber wir, die Vertreter der älteren Generation, haben sie damals weniger stark empfunden, weil der Anspruch an das, was die Theorie uns leisten sollte, unvergleichlich geringer war. Denn damals genügten uns die stöchiometrischen Verhältnisse beim Umsatz, die Thermodynamik der Reaktion und ihre Geschwindigkeitskonstanten. Die Mechanik der Atomvorgänge war kein Thema und darum keine Schwierigkeit, und wenn wir bei Schönbein lasen, daß die chemische Reaktion ein Theater sei, von dem wir nur das wußten, was vor und nach dem Fallen des Vorhangs lag und nichts vom Stück selbst, so trösteten wir uns mit dem Goetheschen Wort vom Glück des denkenden Menschen, der das Erforschbare erforscht und das Unerforschbare in Ruhe verehrt.

Die katalytische Reaktion im besonderen war ein Vorgang, der auf dem Umweg über ein Zwischenprodukt schneller verlief als auf direktem Wege. Das Zwischenprodukt war selten genau bekannt, manchmal konnte es mit erheblicher Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet werden, und in zahlreichen Fällen blieb es unbestimmt oder wurde phantasievoll konstruiert. War die Katalyse eine heterogene, so galten Verbindungen der Kontaktsubstanz mit dem einen, manchmal auch mit beiden Ausgangsstoffen als vorgezeichnete Zwischenprodukte. Die damals maßgebliche thermo-

Digitized by Google

dynamische Betrachtungsweise der chemischen Reaktionen brachte der heterogenen Katalyse kaum einen anderen Gewinn als die Einsicht in den Einfluß, den eine verschiedene Oberflächenaktivität der entstehenden und verschwindenden Stoffe üben mußte. Die Verfeinerung der energetischen Überlegungen und die Durchbildung der Vorstellung von der Rolle der Adsorption als Zwischenvorgang im katalytischen Geschehen gehören bereits dem letzten Jahrzehnt an.

Dies führt uns zu dem dritten Punkte, zu der Frage nach dem augenblicklichen Stande, der seine stärksten Impulse aus der neuen Einsicht in die Lage der Moleküle in der Phasengrenze sowohl im Kontakt wie in der adsorbierten Schicht gezogen hat und heute aus den neuen wellenmechanischen Überlegungen sich weitere Fortschritte erhofft. Ich möchte mit diesen einleitenden Worten der Erörterung nicht vorgreifen, aber es wird mir erlaubt sein, auf einen Punkt hinzuweisen, der in der Behandlung des Themas anscheinend bisher noch nicht ausgesprochen worden ist[1]).

Für den Fortschritt der chemischen Reaktion ist im letzten Jahrzehnt viel dadurch gewonnen worden, daß man sich vom Schicksal der Reaktionsenergie eine andere Vorstellung als früher machte. Vordem galt es für selbstverständlich, daß die beim Umsatz zweier Moleküle zu neuen Gebilden in Freiheit gesetzte Energie sich in der Umgebung ausbreitete und der reagierenden Masse als gleichverteilte Wärme zugute kam. Wir haben in den letzten Jahren besonderen Gewinn aus der Überlegung gezogen, daß diese Gleichverteilung unmöglich ohne Zeitverlust sich vollziehen kann. Ehe sie abgelaufen ist, sind die Reaktionsprodukte, die nach der früheren Vorstellung nur für die Gegenreaktion mit ihrer Massenwirkung in Betracht kamen, aktive Zentren, die ihren aus dem chemischen Umsatz stammenden Reichtum an Energie an andere Massenteilchen weitergeben und diese dadurch aktivieren können. Aber wie geben sie diesen ihren Besitz an Energie weiter? Hier gab es bis in die jüngste Zeit lediglich zwei Wege, nämlich den anscheinend nur selten bedeutsamen Weg durch Ausstrahlung und die viel häufigere Übertragung durch das, was man — ohne nähere Kenntnis des Mechanismus — Stoß auf andere Moleküle nennt. An dieser Stelle setzt eine wellenmechanische Überlegung ein, die sagt, daß es zwischen einem reagierenden molekularen System und einem zweiten, das der Zuführung von Anregungsenergie bedarf, um in Reaktion zu treten, eine besondere Art des Energieüberganges gibt, und zwar dieselbe Art, durch die wir die Energie von einem schwingenden Pendel auf ein ruhendes übergehen lassen können, indem wir eine schwache Feder zwischen beide spannen. Diese Feder wird gebildet durch die elektrostatischen Kräfte, die das eine und das andere Molekularsystem besitzen, wenn sie den Charakter von Dipolen oder Multipolen haben. Dabei kommt nun alles darauf an, wie schnell der Übergang der Energie erfolgt, und dieses Tempo des Überganges wiederum wird in erster Linie durch den Abstand der Systeme bestimmt. Die Übergangsgeschwindigkeit fällt bei 10^{-6} cm Distanz unter die Grenze der Beachtlichkeit und wird andererseits bei $5 \cdot 10^{-8}$ cm und kleineren Werten ganz außerordentlich groß. Der Ablauf der heterogenen Katalyse in einer Adsorptionsschicht verwirklicht den Fall außerordentlich großer Dichten und kleiner Abstände der Moleküle. Es liegt nahe, zu vermuten, daß der schnelle Umsatz in der Grenzschicht, der insbesondere für den Fall der heterogenen Katalyse gasförmiger Systeme wichtig ist, auf dem geschilderten wellenmechanischen Wege vor sich geht.

Ich weiß nicht, wie weit dieser Gesichtspunkt führen kann und ob er zur Aufklärung der aufreizendsten Undeutlichkeit beiträgt, die ich in der oft bevorzugten Wirksamkeit gemischter Katalysatoren erblicke. Es gibt ja auch bei der homogenen Katalyse einige Fälle bevorzugter Wirksamkeit gemischter Katalysatoren, und es gab solche Fälle schon vor Jahrzehnten. Aber sie waren immer so wenig zahlreich, daß man sie in unseren Raritätenkasten undeutlicher Erscheinungen unterbringen konnte. Bei der heterogenen Katalyse sind sie etwas fundamental Wichtiges geworden. Die wellenmechanische Reaktionsfortpflanzung verlangt die elektrischen Momente der reagierenden Moleküle, und die Mischkontakte lassen durch die Nebeneinanderlagerung chemisch verschiedener Kontaktsubstanz molekulare Felder in der Kontaktoberfläche erwarten, die besonders geeignet sein mögen, solche Momente im Adsorbat zu induzieren.

Ich schließe mit der Bitte um Erlaubnis, zu viert und letzt darauf hinzuweisen, daß mit dem Aufblühen der technisch heterogenen Katalyse sich zugleich ein Mißstand gesteigert hat, der jede große technische Entwicklung in der Chemie begleitet, aber noch niemals so außerordentlich stark hervorgetreten ist wie jetzt. Ich meine den Mißstand der Geheimhaltung. Immer war es in unserer Industrie so, daß sie um ihres wirtschaftlichen Schutzes willen einen oder den anderen bei einem Prozesse bedeutsamen Umstand bestrebt war, der Öffentlichkeit und insbesondere den wettbewerbenden industriellen Stellen vorzuenthalten. Aber bei der heterogenen Katalyse bleibt praktisch alles, wenigstens der Öffentlichkeit, vorenthalten; denn auch die freigebigste Stelle verschweigt ihre Katalysatoren. Ich fürchte, daß diese Schweigsamkeit weniger wirksam ist gegenüber wettbewerbenden Stellen der Industrie, die ihre besonderen Wege haben, als

[1]) Man vergleiche die Ausführungen von Walter Frankenburger, Ztschr. Elektrochem. **32**, 486ff. (1926) und die von H. Kallmann und F. London, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B., II. Bd., S. 207 (1929), die zusammengenommen m. E. unmittelbar auf die nachfolgende Betrachtung hinleiten.

Digitized by Google

gegenüber der Wissenschaft, deren Fortschritt auf diesem Felde wohl nichts stärker aufhält als der Mangel eines systematisch geordneten Materials über die Eigenschaften der Kontaktstoffe bei heterogenen Katalysen. Unsere wissenschaftliche Arbeit würde der Technik schneller Nutzen bringen, wenn diese uns mit ihren Tatsachen freigebiger zu Hilfe käme.

Herr Max Bodenstein-Berlin:

DIE ROLLE DER GEFÄSSWAND BEI GASREAKTIONEN.

Der Gegenstand meines Vortrags, die Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen, ist aufs engste verknüpft mit der geschichtlichen Entwicklung der chemischen Kinetik, der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit. Freilich ist diese in erster Linie entwickelt worden an den Beobachtungen über Umsetzungen in homogenen Systemen. Aber von jeher haben dabei, soweit Gasreaktionen in Frage kommen, die Gefäßwände oder die Oberflächen von besonders zugesetzten festen Körpern eine Rolle gespielt. Die war zunächst die einer Störung der gesuchten Gesetzmäßigkeit, sie hat dann aber bei weiterem Studium in vielen Fällen die Entwicklung der Theorie der homogenen Reaktionen sehr wirksam unterstützt, von der technischen Bedeutung der heterogenen Katalyse ganz zu schweigen.

1884 hat zuerst van't Hoff versucht, in seinen Etudes de dynamique chimique[1]), die wenigen damals vorliegenden Messungen auf dem Gebiet der Reaktionsgeschwindigkeit, die er gleichzeitig um eine Reihe weiterer Arbeiten vermehrte, in ein System zu bringen. Er schuf damit die Grundlage der chemischen Kinetik, freilich in erster Linie nur in dem Sinne einer formal mathematischen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit der Umsetzung und der Konzentration der reagierenden Stoffe, dessen verschiedene Formen ihn zum Begriff der mono-, bi- und trimolekularen Reaktionen führten. Die Beispiele für diese Gruppen der Reaktionen versuchte er mehrfach dem Gebiet der Gasreaktionen zu entnehmen, und dabei mußte er feststellen, daß bei diesen sich häufig „störende Einflüsse" bemerkbar machen, die den regelmäßigen Verlauf der Umsetzung nicht zur Entfaltung kommen lassen, die unter Umständen größere Geschwindigkeit bei kleineren Konzentrationen liefern oder gar ein Ausbleiben der Reaktion in gewissen Konzentrationsgebieten. Diese Störungen fand er durchgehend bedingt durch die Gefäßwand, deren Einfluß sich ändert, wenn sie befeuchtet wird, oder mit dem Reaktionsprodukt sich bedeckt und dergleichen. Ihr Einfluß ist experimentell nicht zu beherrschen, die „Störungen" sind im allgemeinen nicht zu beseitigen, Gasreaktionen sind im allgemeinen nicht brauchbar als Beispiele, an denen die chemische Kinetik studiert werden kann.

Immerhin finden wir in den Etudes ein Beispiel einer sauber verlaufenden monomolekularen Gasreaktion, den Zerfall des Phosphorwasserstoffs, und eben aus der Tatsache, daß er nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktionen verläuft, schloß van't Hoff, daß nur jeweils eine Molekel an der Reaktion beteiligt ist:

$$PH_3 = P + 3\,H,$$

wobei die Wasserstoffatome wie die Phosphoratome erst nachher zu den Molekeln zusammentreten, die wir an ihnen als beständige kennen.

Aber selbst diese schöne monomolekulare Gasreaktion erwies sich bald als eine Täuschung. In der zweiten Auflage des kleinen und doch so ungeheuer inhaltreichen Büchleins, die 1896 als „Studien zur chemischen Dynamik" erschien, bearbeitet von van't Hoffs Schüler Herrn Cohen[1]), den wir heute die Freude haben unter uns zu sehen, wird zwar diese Reaktion noch als monomolekular im Sinne der angeschriebenen Gleichung behandelt, aber es wird schon auf Grund 1893 gemachter Versuche von Kooy[2]) darauf hingewiesen, daß ältere Gefäße größere Geschwindigkeiten geben wie neue — daß also „Störungen" durch die Gefäßwände auftreten. Heute wissen wir mit aller Sicherheit — insbesondere durch Messungen von Stock am analogen Antimonwasserstoff, die Stock und ich gemeinsam berechnet haben[3]) —, daß dieser Zerfall der Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffreiche gar keine Umsetzungen sind, die sich im homogenen Gasraum vollziehen, daß sie sich vielmehr ausschließlich abspielen in den Teilen der Substanz, die an der Gefäßwand bzw. an dem die Gefäßwand bedeckenden Überzug der festen Reaktionsprodukte adsorbiert ist. Bis 1921 haben wir dann keine wirkliche monomolekulare Gasreaktion gekannt; in diesem Jahre fanden Daniels und Johnston[4]) eine im Zerfall des Stickstoffpentoxyds, und inzwischen sind, insbesondere durch die systematischen Bemühungen von Hinshelwood[5]) und seinen Mitarbeitern, eine Reihe weitere aufgefunden worden.

Unabhängig von van't Hoff hatte um 1890 Viktor Meyer sich dem Studium allmählich verlaufender Gasreaktionen zugewendet. Gemeinsam

[1]) J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884.

[1]) Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam, Leipzig (1896).

[2]) Kooy, Ztschr. physikal. Chem **12**, 155 (1893).

[3]) Bodenstein u. Stock, Ber. **40**, 507 (1907).

[4]) Daniels u. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 53 (1921).

[5]) Vgl. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Deutsch von Pietsch, Leipzig (1928).

Digitized by Google

mit Krause und Askenasy[1]) versuchte er die allmähliche Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu messen in unendlich mühsamen Versuchen, deren Erfolg nur die Erkenntnis war, daß diese Umsetzung in den benutzten Glasgefäßen durch die Gefäßwände im höchsten Maße beeinflußt wird, aber so völlig regellos, daß bei äußerster Sorgfalt in gleichmäßiger Behandlung des Ganzen einmal 99%, einmal 1% Umsatz erhalten wurden.

Im Anschluß an diese Arbeiten hat dann mir Viktor Meyer als Thema der Doktorarbeit vorgeschlagen, den allmählichen Zerfall des Jodwasserstoffs zu untersuchen. Ich erinnere mich noch genau der schweren Enttäuschung, die mir dieses Thema bereitete; ich hatte fleißig organische Chemie studiert und mich darauf gefreut, schöne neue Körper zu synthetisieren und kristallisieren zu können. Aber ich bin bis heute an der Kinetik der Gasreaktionen hängen geblieben: der Jodwasserstoff erwies sich als brav, die Geschwindigkeit des Zerfalls wie seiner Bildung vollzog sich regelmäßig und ohne Störung durch die Gefäßwände. —

Es sind nach diesen ersten Gasreaktionen eine Fülle weiterer im Laufe der langen Jahre mit Rücksicht auf ihre Geschwindigkeit untersucht worden; eine mäßige Anzahl erwies sich als wahre homogene Gasreaktionen, bei denen die Umsetzung sich im Gasraum vollzieht in Abhängigkeit von den dort vorhandenen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Bei einer viel größeren Anzahl aber findet die Umsetzung an der Gefäßwand statt, und auch die an sich homogenen Gasreaktionen können wir durch Vermehrung der Gefäßwand im Verhältnis zum freien Gasraum dahin bringen, daß sich neben die homogene Gasreaktion mit merklichen Beträgen die durch die Wand katalysierte setzt, und wenn wir gar das Material der Wand besonders wählen, wenn wir statt Glas oder Porzellan Platin oder sonst einen guten Katalysator nehmen, so überwiegt meist die Wandreaktion die Umsetzung im homogenen Gasraum.

Ich kann im Rahmen dieses Vortrags nicht versuchen, im einzelnen über das ungeheure experimentelle Material zu berichten, das hier im Laufe der Jahre zusammengetragen wurde. Es geht bei den meisten Reaktionen insofern über die qualitative Feststellung des Wandeinflusses weit hinaus, als man versucht hat, auch bei diesen heterogenen Reaktionen zu untersuchen, wie die Geschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängt, von denen sich vielfach nicht nur die Ausgangsstoffe, sondern auch die Reaktionsprodukte als einflußreich erweisen, und aus den Ergebnissen dieser Beobachtungen Schlüsse auf das zu ziehen, was wir als Reaktionsmechanismus bezeichnen.

Dabei hat sich die denkbar größte Mannigfaltigkeit ergeben. Beim oben erwähnten Antimonwasserstoff zeigte es sich, daß mit großer Geschwindigkeit aus der Gasphase eine Menge Antimonwasserstoff auf der mit Antimonkriställchen bedeckten Gefäßwand adsorbiert wird, daß dauernd das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Von diesem adsorbierten Antimonwasserstoff wird dann in der Zeiteinheit ein ganz konstanter Bruchteil zersetzt. Der physikalische Vorgang der Adsorption vollzieht sich hier sehr schnell, der chemische des Zerfalls langsam, und da immer der langsame Teil in solchen Fällen für das Tempo des Gesamten bestimmend ist, so ist das, was gemessen wird, die Geschwindigkeit dieser langsamen chemischen Reaktion.

Genau das Gegenteil finden wir bei der technisch so wichtigen Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff am Platin, auch an anderen Katalysatoren wie Vanadinpentoxyd und Arsensäure, wo das erstere bekanntlich inzwischen neben dem Platin erhebliche technische Bedeutung erlangt hat. Hier findet am Katalysator praktisch momentan die Vereinigung der Komponenten statt. Was Zeit braucht und gemessen wird, ist die Diffusion der langsamer beweglichen dieser Komponenten durch das adsorbierte Schwefeltrioxyd hindurch. Diese Auffassung haben 1907 Colin, G. Fink und ich[1]) entwickelt auf Grund sehr ausgiebiger Messungen, die wir dem Gegenstand gewidmet hatten. Sie schien unhaltbar als unsere Kenntnisse über Adsorption sich, insbesondere durch Langmuirs Arbeiten in dem Sinne entwickelten, daß dicke Schichten adsorbierten Trioxyds, so wie wir sie für unsere Deutung brauchten, nicht anzunehmen sind. Aber sie ist wieder möglich geworden und nun in bester Übereinstimmung mit unseren heutigen Kenntnissen des Zustandes adsorbierter Stoffe durch die Erkenntnis, daß im allgemeinen nicht die gesamte Katalysatorfläche wirksam ist, sondern nur einzelne bevorzugte Punkte — wovon uns nachher Herr Taylor näheres berichten will — und durch die an adsorbierten Stoffen von Herrn Volmer und seinen Mitarbeitern gewonnene Erkenntnis, daß in ihnen eine Wärmebewegung über die Oberfläche hin statt hat in zwei Dimensionen gerade so wie im Gasraum die Molekeln in drei Dimensionen wimmeln[2]).

Diese zwei Fälle mögen genügen als Beispiele von Vorgängen, bei denen das Studium der Beziehung zwischen Umsatzgeschwindigkeit und Konzentration der Reaktionsteilnehmer zu einem Verständnis der am Katalysator stattfindenden Teilvorgänge geführt hat. Es erhebt sich nun die von diesen Untersuchungen offen gelassene Frage, warum denn am Katalysator der Vorgang schneller verläuft als im freien Gasraum. Die können wir natürlich nicht beantworten ohne Klarheit zu haben

[1]) Askenasy u. Meyer, Ann. 269, 49 (1891).

[1]) Bodenstein u. C. G. Fink, Ztschr. physik. Chem. 60, 1 (1907).

[2]) Volmer und Adhikary, Ztschr. physikal. Chem. 119, 46 (1926).

Digitized by Google

darüber, warum denn überhaupt eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit existiert, und das wieder ist ein Problem, das heute noch weit von seiner völligen Lösung entfernt ist.

Aber einiges zu seiner Klärung können wir doch sagen. Es läßt sich leicht zeigen, daß von allen Zusammenstößen, die zwei Molekeln etwa von Jod und Wasserstoff miteinander haben, nur ein sehr kleiner Bruchteil zum Umsatz führt, der mit der Temperatur stark zunimmt. Das wird vollkommen verständlich durch die Vorstellung, daß nur bevorzugte Molekeln Umsetzung erleiden, bevorzugt gegenüber dem Gros dadurch, daß sie einen höheren Energieinhalt besitzen. Welcher Art dieser erhöhte Energieinhalt ist, davon werden wir nachher von den Herren London und Polanyi näheres hören. Hier wollen wir nur feststellen, daß die reaktionsfähigen Molekeln eine Energie besitzen, die die des Gros mindestens um einen gewissen Betrag überragt, den wir Aktivierungswärme nennen, und der auf ein Mol bezogen für die homogene Gasreaktion in ähnlichen Größen sich bewegt, wie die bei chemischen Reaktionen sich entwickelnden Wärmetönungen. Das gilt für Molekelpaare, die in bimolekularer Reaktion miteinander sich umsetzen. Aber das gilt ganz analog auch für Einzelmolekeln, die in monomolekularer Reaktion zerfallen. Wenn nun eine Molekel adsorbiert wird, so ist dieser Adsorptionsvorgang mit einer Herabsetzung der Aktivierungswärme verbunden. Das hat sich in allen Fällen gezeigt, wo man die gleiche Umsetzung im homogenen Gasraum und an einer Katalysator-Oberfläche hat untersuchen können[1]). Kleinere Aktivierungswärme aber bedeutet wieder, ohne daß wir uns über ihr Wesen irgendwelche nähere Vorstellungen zu machen brauchen, daß von allen Molekeln ein größerer Bruchteil reaktionsfähig ist, daß die Reaktion geschwinder geht, daß sie katalysiert wird.

Natürlich liegt es nahe, über diese rein formale Beschreibung der Beschleunigung hinaus nach näheren Gründen für sie zu suchen: warum ist die Aktivierungswärme an der Katalysatoren-Oberfläche kleiner als im freien Gasraum? Die Beantwortung dieser Frage dürfen wir, soweit das mit unseren heutigen Kenntnissen möglich ist, dem Vortrag von Herrn Polanyi überlassen, und ich will deshalb hier von ihr gar nicht sprechen. Aber die Wand kann nicht nur dadurch katalytisch wirken, daß sie die Aktivierungswärme der Ausgangsstoffe herabsetzt. Es sind auch andere Wege denkbar. Ich will absehen von der Vorstellung der Zwischenreaktionen, die darauf hinauskommt, daß etwa unter dem Wasserstoff-Knallgas abwechselnd das Platin von Sauerstoff oxydiert wird und das so gebildete Platinoxyd vom Wasserstoff wieder unter Wasserbildung reduziert wird, daß also ganz grobe chemische Umsetzungen abwechselnd stattfinden. Diese Theorie der Zwischenreaktionen kommt wahrscheinlich bei der Wirkung der Wand auf Gasreaktionen in Betracht bei den Vorgängen der Anlagerung und Abspaltung von Wasser und einigen anderen. Es ist vielmehr wieder eine Energieübertragung wie bei der Herabsetzung der Aktivierungswärme, die ich noch erörtern möchte, und die zu einer beschleunigten Umsetzung führen kann.

Wir wissen heute — das ist noch nicht lange sicherer Besitz unserer Wissenschaft — daß unter Umständen eine Reaktion nicht nur deswegen langsam geht, weil die Molekeln der Ausgangsstoffe zu wenig Energie besitzen, sondern unter Umständen auch deswegen, weil die des gebildeten Produkts zu energiereich sind und infolgedessen instabil. Wenn zwei Bromatome einander treffen, so sind das zwei höchst reaktionsfähige Gebilde, auch das Gros der Molekeln eines Gases, das aus Bromatomen bei Zimmertemperatur besteht, hat keine Aktivierungswärme nötig, um in den reaktionsfähigen Zustand zu gelangen.

Aber was entsteht bei der Vereinigung der beiden Bromatome? Letzten Endes natürlich eine Molekel Br_2. Aber zunächst ist das Additionsprodukt noch keine stabile Molekel; es enthielt die große Wärmemenge, die bei der Kombination frei wird, es enthält darüber hinaus die kinetische Energie, mit der die beiden Atome aufeinander zueilten, es enthält eine große und nicht quantierte Energie, von der es den Überschuß an irgendwelche anderen Molekeln abgeben muß, um zu einer stabilen Bromolekel zu werden.

Es hat sich zeigen lassen, daß in einem Gas von Atmosphärendruck ungefähr ein Tausendstel aller Zusammenstöße von Bromatomen zu einer stabilen Brommolekel führt, in verdünnteren Gasen noch wesentlich geringere Bruchteile[1]) und Analoges wurde beobachtet, wenn auch bis jetzt nicht so zahlenmäßig bei der Rekombination der Atome von Chlor und Wasserstoff, allgemein bei Additionsreaktionen, bei denen als Produkt eine Molekel entsteht

$$Br + Br = Br_2$$

im Gegensatz zu Umlagerungen etwa

$$H + Br_2 = HBr + Br,$$

bei denen als kinetische Energie der auseinanderfliegenden Reaktionsprodukte jede beliebige Energie untergebracht werden kann und die daher größenordnungsmäßig bei jedem Zusammenstoß stattfinden.

Nun hat vor langen Jahren Langmuir[2]) gezeigt, daß Wasserstoffatome, die in einer Wasser-

[1]) Hinshelwood hat ein paar Fälle untersucht: HJ-Bildung an Platin: Hinshelwood u. Burk, Chem. Soc. **127**, 2896 (1925), HJ-Bildung an Gold: Hinshelwood u. Prichard, Journ. Chem. Soc. **127**, 1552 (1925).

[1]) Jost und Jung, Ztschr. physikal. Chem. **8**, 83, 95 (1929).

[2]) Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 860 (1912), **36**, 1708 (1914); **37**, 417 (1915); **38**, 1145 (1916); Ztschr. Elektrochem. **20**, 498 (1914).

Digitized by Google

stoffatmosphäre an einem hocherhitzten Wolframdraht gebildet an die Gefäßwand gelangen, von dieser zurückgehalten und zur Rekombination gebracht werden. Das ist im Verein mit dem eben Gesagten sehr leicht dahin zu verstehen, daß die Atome adsorbiert werden und in der Adsorptionsschicht sehr leicht rekombinieren, weil die feste Unterlage imstande ist, die dabei freiwerdende Energie abzuführen.

Da haben wir also wieder eine an der Gefäßwand beschleunigte Reaktion, bei der die Beschleunigung aber nicht dadurch zustande kommt, daß die Molekeln der Ausgangsstoffe aktiviert werden, sondern dadurch, daß den Quasimolekeln des entstehenden Produkts die Energie entzogen wird, so daß sie stabile Molekeln werden können.

Analoge Beobachtungen über die Beschleunigung der Rekombination der Wasserstoffatome an Oberflächen verschiedenen Materials hat dann Bonhoeffer[1]) gemacht; bei der Vereinigung der Bromatome hat Jost[2]), der Chloratome hat Semenoff einerseits und auf der anderen Seite haben Lenher und Wagner[3]), auch Chapman[4]) jüngst ähnliches gefunden. In all diesen Fällen, außer beim Wasserstoff, hat die direkte Beobachtung allerdings nicht eine Beschleunigung der Rekombination der Atome, sondern eine Verzögerung einer mit ihnen im Zusammenhang stehenden anderen Reaktion ergeben, und in dieser Richtung sind bei einer großen Gruppe von Umsetzungen in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten analoge Erscheinungen aufgefunden worden.

Wie das möglich ist, läßt sich vielleicht, nachdem von der Rekombination der Bromatome die Rede war, am einfachsten an diesem Beispiel zeigen. Wir haben als analytisches Hilfsmittel zur Bestimmung der Konzentration der Bromatome ihre Fähigkeit benutzt, mit Wasserstoff unter Bildung von Bromwasserstoff zu reagieren. Rekombinieren sie also in einem durch vermehrte Gefäßwände beschleunigten Tempo, so wird ihre für die Bromwasserstoffbildung maßgebende Konzentration geringer, diese Bromwasserstoffbildung wird verlangsamt, und zwar in einem Ausmaße, das sich aus der Diffusion der Bromatome zur Gefäßwand quantitativ berechnen ließ.

Daß solche Verhältnisse auftreten können, setzt voraus, daß die verzögerte Reaktion eine Kettenreaktion ist. Im Falle der Bromwasserstoffbildung ist das in allen Einzelheiten festgestellt; die Reaktion vollzieht sich von Nebensachen, die hier keine Bedeutung haben, abgesehen so, daß durch Belichten Bromatome erzeugt werden:

$$\text{I}\quad Br_2 + E = 2\,Br,$$

und daß diese dann folgende weitere Schicksale haben:

$$\text{II}\quad Br + H_2 = HBr + H$$
$$\text{III}\quad H + Br_2 = HBr + Br.$$

Das in der Reakttion I gebildete Bromatom erscheint also in Form des in III gebildeten wieder und steht zu einer Wirkung nach II zur Verfügung, so eine Reaktionskette veranlassend, bis es durch Rekombination nach

$$Br + Br = Br_2$$

wieder verschwindet, wobei eben nötig ist, daß die bei dieser Rekombination frei werdende Energie abgeführt wird.

Kettenreaktionen sind unter anderen nun alle Verbrennungen unserer Heizgase mit Sauerstoff, von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen, auch von Schwefeldampf oder Phosphordampf. Die sind hinsichtlich ihres allmählichen Ablaufs viel untersucht worden; ich erwähnte oben die Arbeiten von V. Meyer am Knallgas, die uns zur Erkenntnis der völlig regellosen Beeinflussung durch die Wand der Glasgefäße führten. Das Knallgas habe ich bald danach[1]) — vor genau 30 Jahren — in engen Porzellangefäßen untersucht mit dem Erfolg, daß die Vereinigung jetzt gesetzmäßig sich vollzog, aber nicht in der Gasmasse, sondern ausschließlich an der Gefäßwand, und analoge Beobachtungen sind vielfach gemacht worden, indem man sich bei diesen Messungen naturgemäß immer unterhalb der Temperatur hielt, wo die Geschwindigkeit der Reaktion zur Explosion führte.

Aber in den letzen Jahren ist man hier kühner geworden; es gibt für diese Umsetzungen ein enges Temperaturgebiet, in dem eine ziemlich geschwinde Reaktion in der Gasmasse statthat, ohne zur Explosion zu führen, und durch passende Wahl des Druckes und indifferenter Beimischungen kann man das Gebiet etwas ausdehnen. Solche Untersuchungen sind gemacht worden von Pease[2]) im Laboratorium des Herrn Taylor, von Semenoff[3]), von Hinshelwood[4]) u. a., und da hat sich gezeigt, daß in diesem Gebiet die Gefäßwände die Reaktion nicht befördern, sondern hemmen: die Reaktion in der Gasmasse, gegenüber der die bei niederen Temperaturen vorherrschende, von der Wand beschleunigte, jetzt unerheblich geworden ist, die wird jetzt durch die Wand gehemmt, indem ihre wirksamen Kettenglieder festgehalten und zur Rekombination gebracht werden, indem die Ketten abgebrochen werden.

---

[1]) Bonhoeffer, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 199 (1924).

[2]) Jost, Ztschr. physikal. Chem., B. **3**, 83 (1929).

[3]) Bodenstein, Lenher u. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. B. **3**, 459 (1929).

[4]) D. L. Chapmann u. Grigg, Journ. Chem. Soc. **130**, 3233 (1928).

[1]) Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **29**, 665 (1899).

[2]) Pease u. Chesebro, Proc. Nat. Ac. Sciences, Washington **14**, 472 (1928).

[3]) Semenoff, Ztschr. Physik **48**, 571 (1928), Sagulin, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B. **1**, 275 (1928).

[4]) Hinshelwood u. Thompson, Proc. Roy. Soc. A. **118**, 170 (1928), Hinshelwood u. Gibson, Proc. Roy. Soc. A. **119**, 591 (1928).

Digitized by Google

Welcher Art diese Kettenglieder sind, steht keineswegs bei allen diesen Umsetzungen bis jetzt fest. Eine ausgezeichnete Untersuchung auf diesem Gebiet haben jüngst Bonhoeffer und Haber[1]) geliefert, indem sie die Analyse der Spektra zur Erkennung der Zwischenstoffe zu Hilfe genommen haben. Für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff kommen sie zu folgender Kette:

$$H_2 + O_2 = 2\,OH.$$

Statt dieser Reaktion sind auch andere denkbar. Alle sind endotherm und treten daher ziemlich selten ein, aber sie werden gefolgt von den folgenden, die sich immer wiederholen:

$$H_2 + OH = H_2O + H$$
$$2\,H + O_2 = OH + OH,$$

bis die Ketten abgebrochen werden durch

$$H + OH = H_2O$$
$$H + H = H_2,$$

wofür wegen der Übernahme der Energie die Wand sich nützlich erweist.

Die spektroskopischen Studien sind an Explosionen, also an wandfreien Reaktionen gemacht worden, allerdings an stehenden Explosionen, bei denen die Strömung der Gase der Fortpflanzung der Explosion das Gleichgewicht hält. Beobachtungen an Explosionen haben nun auch noch Erscheinungen von großer praktischer Bedeutung kennen gelehrt, die erst durch die Vorstellung der Kettenreaktionen und des Abbruchs der Kette an der Wand verständlich werden.

Eine ist eine alte artilleristische Erfahrung: ein Zusatz von Chlorkalium unterdrückt das Mündungsfeuer der Geschütze. Der Staub von Chlorkalium wirkt als die Gasmasse durchsetzende feste Wand und bricht die Reaktionsketten ab, die die Kohlenoxyd und Methan haltenden Sprengstoffgase einleiten, wenn sie sich mit der Außenluft mischen. Die andere ist von großer praktischer Bedeutung: im Lichte dieser Theorie wird die Wirkungsweise der „Klopffeinde", der „antiknoks" der Benzinmotore verständlich. Die erste Phase beim Betrieb des Benzinmotors ist bekanntlich, daß Luft und Benzindampf oder Benzinnebel in den Zylinder eingepreßt werden, um dann dort, nach der Zündung explodierend, ihre treibende Wirkung zu entfalten. Diese Einpressung bedeutet natürlich eine Erhitzung der eingepreßten Luft, und da der Wirkungsgrad des Motors vom Grade dieser Kompression abhängt, so wählt man diesen möglichst hoch, so hoch, wie es das Benzinluftgemisch verträgt, ohne schon hierbei sich zu entzünden. Dabei zeigt es sich dann, daß gewisse Brennstoffe hierin Erhebliches vertragen, andere nicht. Diese entzünden sich bei der Kompression, verpuffen vorzeitig und nutzlos: der Motor „klopft".

Dieses Klopfen nun wird durch die Klopffeinde verhindert, geringe Zusätze des sehr giftigen amerikanischen Bleitetraäthyls und des harmlosen Eisenkarbonyls der I. G. machen auch die leicht entzündlichen Brennstoffe „klopffest". Beides sind flüssige Metallverbindungen, die als Dämpfe in den Zylinder eintreten, und sie sind leicht zersetzlich, so daß sie bei der Temperaturerhöhung sogleich den Raum mit einem feinen Metallstaub erfüllen. Diese Stäubchen bilden dann überall im Gas verteilte feste Oberflächen, an ihnen brechen sich die Ketten, und eine Erhitzung der Gasmasse bis zur Explosion wird verhindert.

Diese Theorie ist von Egerton in Cambridge[1]) entwickelt worden, und viele ihrer Voraussetzungen und Folgerungen sind durch Laboratoriumsuntersuchungen von ihm sowie von Berl in Darmstadt[2]) in ausgezeichneter Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung geprüft worden.

Damit, meine Damen und Herren, will ich meine Ausführungen schließen, die nicht den Anspruch machen, eine hochwissenschaftliche Auseinandersetzung zu sein, sondern nur dazu dienen sollten, einen flüchtigen Überblick zu geben über die außerordentlich vielseitige Rolle, die die Gefäßwand — das ist die heterogene Katalyse — in der Kinetik der Gasreaktion spielt.

[1]) Bonhoeffer u. Haber, Ztschr. physikal. Chem. **137**, 263 (1928).

[1]) Egarton u. Gates, Journ. Int. Petroleum Techn. B. **61**, 244 (1927). Nature 19. III. u. 12. XI. 1927. Zusammengefaßt im Bericht der Réunion de chimie physique, Paris 1928, Sonderband des Journ. de Chimie Physique 1929.

[2]) Berl, Ztschr. physik. Chemie A. **139**, 453 (1928).

Herr H. R. Kruyt-Utrecht:

MOLEKULARE ORIENTIERUNG IN DER ADSORPTIONSSCHICHT UND HETEROGENE KATALYSE.

I.

Vor zehn Jahren (und früher) lag es auf der Hand, sich von der heterogenen Katalyse folgendes Bild zu machen: die reagierenden Stoffe konzentrieren sich auf der Oberfläche des Katalysators, und infolgedessen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit; Gefahr droht nur seitens der Reaktionsprodukte, welche möglicherweise verdrängend auf die reagierenden Stoffe einwirken könnten. Diese Auffassung fand bei Gasreaktion mit Erfolg Anwendung, und man neigte dazu, dieselbe auch auf Reaktionen im flüssigen Medium sowie auf Enzymreaktionen anzuwenden. (Bayliss: „By the surface condensation the reacting constituents are brought into

Digitized by Google

intimate contact and reactions accelerated by mass-action").

Im Jahre 1916 beabsichtigte ich die Stichhaltigkeit dieses Gedankenganges an einem möglichst einfachen Beispiel zu prüfen; Herr Dr. W. D. Helderman untersuchte infolgedessen den Einfluß der Adsorptionskohle (Merck) auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat mittels Natron. Es stellte sich dabei heraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kohle herabgesetzt wurde. Im Jahre 1919 habe ich mit Herrn Dr. C. F. van Duin diese vorläufige Untersuchung wiederholt und erweitert. Wir suchten stets nach Reaktionen von in Wasser löslichen Stoffen (zu diesem Zwecke brachten wir jedesmal eine SO_3Na-Gruppe in die Molekel sonst unlöslicher Substanzen), die kräftig adsorbiert wurden. Es schien die Addition von Brom an die doppelte Bindung eines aromatischen Stoffes (Zimtsäurederivat) ein idealer Fall zur Demonstration einer positiven Adsorptionskatalyse nach dem beschriebenen Gedankengang; dennoch ergab sich, daß die Reaktion in sämtlichen nachstehenden Fällen (1—4) durch Kohle verlangsamt wurde:

1. $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$.
2. $p\text{-}NaO_3S—C_6H_4—COOCH_3 + NaOH \rightarrow NaO_3S—C_6H_4—COONa + CH_3OH$.
3. $p\text{-}NaO_3S—C_6H_4—CH=CH—COOH + Br_2 \rightarrow NaO_3S—C_6H_4—CHBr—CHBr—COOH$.
4. $p\text{-}NaO_3S—C_6H_4—CHBr—CHBr—COOH + 2\,KJ \rightarrow NaO_3S—C_6H_4—CH=CH—COOH + 2\,KBr + J_2$.

Als wir so weit vorgeschritten waren, wurden uns I. Langmuirs und W. D. Harkins' Untersuchungen über Oberflächenorientierung bekannt. Dieselben machten sofort unsere negativen Ergebnisse verständlich. Die die Löslichkeit erhöhende SO_3Na-Gruppe bildet die am stärksten elektropolare der Molekel; dieselbe ist somit dem Wasser zugerichtet, falls die Molekel an der Kohleoberfläche adsorbiert worden ist. In den Fällen 2—4 soll die Reaktion indes gerade auf der anderen Seite der Molekel angreifen, somit wird eine Adsorption hemmend wirken. Die Tatsache, daß letztere die Molekeln in eine orientierte und damit nur wenig bewegliche Lage bringt, hat an sich schon zur Folge, daß von einer erhöhten Massenaktivität im allgemeinen nicht die Rede sein kann.

II.

Die Orientierungstheorie zeigte uns nun den Weg in der Wahl der weiter zu untersuchenden Systeme. Zur Erzielung eines positiven katalytischen Effektes war es erforderlich, daß die reagierenden Gruppen entweder selbst die am stärksten polaren Gruppen der Molekel darstellten, oder daß dieselben von anderen polaren Gruppen in eine günstige Lage gebracht wurden. Wir wählten den Vorgang 5, und als die erwartete Erscheinung tatsächlich ein trat, zogen wir 6 und 7 in den Kreis unserer Untersuchung, in denen die Konstellation eine noch günstigere war.

5. $CH_2Br—CHBr—COOH + 2\,KJ \rightarrow CH_2=CH—COOH + 2\,KBr + J_2$.
6. $COOH—CHBr—CHBr—COOH + 2\,KJ$ (racemisch). $\rightarrow COOH—CH=CH—COOH + 2\,KBr + J_2$
7. Idem (meso).

Die Kohlenstoffkette legt sich jedesmal an die Kohle, die reagierenden Gruppen sind somit auf der Außenseite dem Bombardement der KJ-Molekeln ausgesetzt. Die Beschleunigung ist im Vorgange 6 größer als in 5 und in 7 größer als bei 6, den Erwartungen völlig entsprechend.

III.

Daß eine Reaktion, in der die reagierenden Gruppen im Falle einer Adsorption von der anderen Seite der Molekel abgeschirmt werden, verlangsamt wird, ist ohne weiteres verständlich. Dagegen dürfte es nicht a priori feststehen, daß eine Reaktion, in der jene Gruppen in eine günstige Lage kommen, beschleunigt wird, und zwar aus zwei Gründen:

a) Wie bereits betont wurde, schließt eine Orientierung eine Abnahme der Beweglichkeit in sich, und dies kann der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens niemals zugute kommen.

b) Letztere wird auch nicht vergrößert, falls sämtliche Gruppen einseitig günstig orientiert sind im Vergleich zu dem homogenen System, in dem sämtliche Molekeln ungeordnet durcheinander liegen.

Der unter a) aufgeführte Fall ließ sich verifizieren, indem wir den Einfluß studierten, den ein Zusatz von Kohle auf ein System übt, in dem sich eine monomolekulare Reaktion abspielt. Hier spielt eine Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der Molekeln keine Rolle. Wir studierten zu diesem Zwecke die sehr langsam verlaufende Reaktion

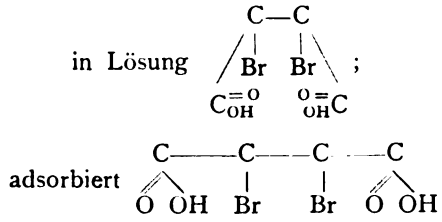
8. $COOH—CHBr—CHBr—COOH \rightarrow COOH—CH=CBr—COOH + HBr$.

Es ergab sich, daß ein Zusatz von Kohle die Reaktion tatsächlich verlangsamte.

Dieser allgemein hemmende Einfluß muß somit auch bei den Reaktionen 5—7 vorhanden sein, aber derselbe soll dort durch einen anderen überkompensiert werden. Aus dem unter b) aufgeführten Grunde ist eine günstige Orientierung an sich kein Grund zu einer Beschleunigung der Reaktion; günstige Orientierung bildet wohl eine notwendige Bedingung, aber keinen genügenden Grund für das Eintreten einer positiven Katalyse. Offenbar ist z. B. die günstig adsorbierte Dibrombernsteinsäure aktiviert; dies kann einfach räumlicher Art sein, indem z. B. die Molekeln in der Lösung eine mehr oder weniger geschlossene Form aufweisen; infolgedessen wären die Bromatome weniger

Digitized by Google

zugänglich für das KJ. In ihrer adsorbierten Lage könnte die Molekel eine gestreckte Form aufweisen und damit leichter zugänglich sein für die Bromatome:



Der Grund kann indes auch anderer Art sein.

IV.

Herr Dr. van Duin hat das vorhandene Material erweitert durch das Studium der Esterverseifung unter möglichst günstigen Orientierungsverhältnissen (9—14). Er fand indes stets eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Kohle.

9. Wie Nr. 2, nur mit der Meta- bzw. Orthoverbindung.

10. $(CH_3)_2—CH—CH_2—COOCH_3 + NaOH \rightarrow (CH_3)_2—CH—CH_2—COONa + CH_3OH.$

11. $CH_3CO \cdot OCH_2—CHOH—CH_2OH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_2OH—CHOH—CH_2OH.$

12. $COOH—CH_2—CH_2—COOCH_3 + NaOH \rightarrow COOH—CH_2—CH_2—COONa + CH_3OH.$

13. $COOH—CHOH—CHOH—COOCH_3 + NaOH \rightarrow$ (d-Modifikation) $COOH—CHOH—CHOH—COONa + CH_3OH.$

14. $COOCH_3—CHOH—CHOH—COOCH_3$ (meso) $+ 2\,NaOH \rightarrow COONa—CHOH—CHOH—COONa + 2\,CH_3OH.$

Offenbar nimmt die Estergruppe niemals eine begünstigte Lage ein, es sei, weil nicht das richtige O-Atom der Seite des Wassers zugewendet ist, oder auch, weil der stets hemmende Einfluß der Adsorption hier gar nicht oder nicht genügend kompensiert wird.

Auch die Inversion des Rohrzuckers mittels HCl wird durch Zusatz von Kohle verzögert.

V.

Untersuchungen, die eine sichere Prüfung des obigen Gedankenganges gestatten, liegen in der Literatur nicht vor. Eine positive Katalyse infolge einer Adsorption an Kohle findet sich bei der Oxydation der Oxalsäure mittels Sauerstoff (Warburg) und des Phenylthioharnstoffs (Freundlich und Bjercke) sowie bei derjenigen des Cystins und anderer Aminosäuren (Warburg). Daß die Oxalsäure günstig orientiert ist, erscheint nicht zweifelhaft, beim Cystin ist das gleiche anzunehmen, obwohl es sich doch nicht voraussagen läßt (wohl beim Cystein) und ebensowenig bei anderen Aminosäuren und Phenylthioharnstoff.

Bei Warburgs Untersuchungen treten auch spezifische Einflüsse in den Vordergrund (Eisen). Auch wir wünschten den Einfluß anderer Adsorbentien in diesem Zusammenhang zu kontrollieren. Einen ersten Versuch machte van Duin durch Verwendung von SnO_2 als Adsorbens; das Ergebnis ist, obwohl günstig, noch nicht endgültig.

Da die Studien von Bartell gezeigt haben, daß zwischen Kohle und Silicagel ein charakteristischer Gegensatz existiert betreffs deren Haftintensität (adhesion tension) und dies unzweifelbar mit deren verschiedenem orientierenden Vermögen zusammenhängt, läge es auf der Hand, die ganze oben beschriebene Untersuchung zu wiederholen, und zwar erstens mit aktivierter Zuckerkohle und zweitens mit Silicagel.

VI.

Zusammenfassend kommen wir zu folgendem Schlusse: Eine Adsorption der reagierenden Stoffe bildet an sich keinen Grund für positive Katalyse. Im Gegenteil: die Adsorption nimmt den reagierenden Stoffen ihre Beweglichkeit und übt somit in erster Linie eine die Reaktion verlangsamende Tendenz. Letztere wird noch größer, falls eine der reagierenden Substanzen in einer Lage adsorbiert wird, die der Reaktion den reagierenden Teil der Molekel entzieht. Nur bei günstiger Orientierung ist eine positive Katalyse möglich.

Die Orientierungstheorie bringt ein spezifisches Moment in die Adsorptionstheorie; dies erhöht deren Wert als Erklärungsprinzip für die heterogene Katalyse (speziell die Enzymkatalyse), bei der ja gerade eine so ausgesprochene Spezifität, sowohl was die adsorbierende Oberfläche als die reagierenden Stoffe betrifft, charakteristisch ist.

Zwar ist es vorläufig nur möglich, sich für ziemlich komplizierte organische Molekeln ein Bild über die räumliche Orientierung jener Molekeln in der Grenzschicht zu machen. Daß vorderhand unsere Kenntnisse über kleine (anorganische) Molekeln so beschränkt sind, spricht indes keineswegs gegen die hier gebrachten Ausführungen. Andererseits geben wir die Möglichkeit zu, daß sich auf die Dauer herausstellen könnte, daß der überwiegende Einfluß der Orientierung auf die heterogene Katalyse sich auf derartige größere Molekeln beschränken könnte.

Literatur:

W. Bayliss, The Nature of Enzyme Action (London 1919). Seite 166.

H. R. Kruyt und C. F. van Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 249 (1922); Versl. Kon. Akad. Amsterdam **31**, 400 (1922); Proceedings **25**, 324 (1922—1923).

C. F. van Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 715 (1928).

H. Freundlich und A. Bjercke, Ztschr. physikal. Chem. **91**, 1 (1916).

Digitized by Google

O. Warburg, Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz (Berlin 1928) enthält alle die älteren Arbeiten.

F. E. Bartell und H. J. Osterhof, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 715 (1927); Colloid Symposium **5**, 113 (1928).

Vgl. auch O. Ruff und P. Mautner. Kolloidchem. Beih. **26**, 312 (1928).

DISKUSSION.

Herr D. Reichinstein-Berlin: Die Frage ist, ob die molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht als leitendes Prinzip zur Beurteilung der heterogenen Katalyse gebraucht werden kann. Das folgende Beispiel wird das zweifelhaft machen. Es ist festgestellt worden, daß die Cyanhydrinsynthese, falls dieselbe mit Mandelemulsin als Katalysator durchgeführt wird, ein anderes Gleichgewicht hat, als im Falle der Durchführung der Synthese in Abwesenheit des Katalysators. Im Fälle des Katalysators bildet sich 10—20% mehr Cyanhydrin als bei der Durchführung der Synthese im homogenen System.

Am tiefsten ist W. D. Bancroft in diesen Zusammenhang eingedrungen. Nach der Auffassung dieses Forschers findet primär eine Adsorption mit einer darauf folgenden Dissoziation statt, und es bildet sich überwiegend-beschleunigt dasjenige System, d. h. es wird ein Vorgang in der Richtung desjenigen Systems katalysiert, dessen Produkte sich durch besonders starke Adsorbierbarkeit auszeichnen. Somit ist der selektiv-fermentative Vorgang eine Folgeerscheinung der Selektivität der Adsorption. Man erkennt, daß die Verschiebung der Gleichgewichtslage durch den Katalysator das Zentralproblem der heterogenen Katalyse darstellt.

Handelt es sich also um die molekulare Orientierung der Ausgangsstoffe oder der Endprodukte der Katalyse? Bei diesen Umständen wird man der Rolle der molekularen Orientierung bei der heterogenen Katalyse jede Bedeutung absprechen müssen.

Herr Hugh S. Taylor-Princeton, N.-J., U.S.A.

ÜBER AKTIVE STELLEN AN KATALYSATOREN.

Die kinetischen Untersuchungen von Bodenstein über die heterogenen Reaktionen hatten vor allem gezeigt, daß die wirkliche Reaktionszone auf die Oberfläche des Kontaktmaterials sich beschränkt. Die Experimente von Haber haben endgültig festgestellt, daß zwischen dieser Reaktionszone und dem Gasraum Beziehungen bestehen, die durch die allgemeinen Prinzipien der heterogenen Gleichgewichte, in dem Verteilungsgesetz von Nernst ausgedrückt, bestimmt sind. Durch diese Untersuchungen wurde das technisch so wichtige Feld der katalytischen Hochdruckreaktionen eröffnet. Langmuir hat den Begriff der Reaktionszone, die übrigens schon von Faraday als die adsorbierte Gasmenge betrachtet wurde, noch weiter definiert, indem er zeigte, daß sie, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, nur eine monomolekulare Schicht in Hinsicht auf die reagierenden Gase ist.

Somit war ein großer Fortschritt in unseren Kenntnissen der katalytischen Reaktionen gemacht, doch blieb das Zentralproblem — warum nur bestimmte Kontaktsubstanzen nur bestimmte Reaktionen beschleunigen — ungelöst. Die Antwort auf dieser Frage wurde in Princeton in einer Reihe systematischer Arbeiten über die Eigenschaften der katalytischen Oberflächen gesucht. Die Methode, die dabei meistens angewandt wurde, ist die Messung der Adsorptionen der reagierenden Substanzen und der Reaktionsprodukte und die Messung der dabei entwickelten Wärmemengen gewesen. Die auf diese Weise erhaltenen Tatsachen sind von Wichtigkeit bei der Deutung der kinetischen Beobachtungen und tragen, wie weiter gezeigt wird, zum Verständnis der Ursachen der spezifischen Aktivität bei. Die Messungen haben auch gezeigt, daß die Adsorptionsprozesse, die bei katalytischen Wirkungen beteiligt sind, nicht Kapillarkondensationen sind. Im Gegenteil, sie sind durch den Adsorbent und das Gas bestimmt, also ganz spezifisch, und die Energieänderungen, die dabei auftreten, sind viel größer als bei den Kondensationen. Sie sind eher mit den Energieänderungen bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen zu vergleichen. Diese Resultate bestätigen also die Adsorptionstheorie von Langmuir[1]), sie haben aber weiterhin gezeigt, daß die Oberflächen nicht nur eine Art der elementaren Adsorptionsstellen enthalten, sondern deren eine ganze Reihe mit verschiedenen Eigenschaften. Solche komplexen Fälle können nicht durch einfache theoretische Ansätze beschrieben werden. Die Beobachtungen aber über den Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Adsorption an katalytischen Materialien und über die Wirkungen der Gifte auf die Adsorptionsfähigkeit und die katalytische Aktivität haben wesentlich zur Stütze der Theorie der komplexen Natur der katalytischen Oberflächen beigetragen.

Die Adsorption geht der katalytischen Aktivität voraus. Taylor und Burns[2]) haben zunächst gezeigt, daß im Falle der metallischen Hydrierungskatalysatoren merkliche Adsorptionen der reagierenden Gase stattfanden. Pease[3]) hat die Beziehungen zwischen Adsorptionen und katalytischen Reaktionsgeschwindigkeiten im Falle von Wasserstoff und Äthylen auf Kupfer eingehend untersucht. Es gelang ihm zu zeigen, daß hohe Adsorptionskapazität von hoher Aktivität begleitet war, obgleich keine strenge Proportionalität zwischen beiden existierte. So wurde die Aktivität durch hohe Temperatur mehr beeinträchtigt als die Adsorptionsfähigkeit. Weiterhin zeigte es sich, daß kleine

[1]) Trans. Farad. Soc. **17**, 621 (1922).
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 1273 (1921).
[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 1196, 2235 (1923).

Digitized by Google

Mengen von katalytischen Giften, so z. B. Kohlenmonoxyd, die bei weitem nicht ausreichten, die Oberfläche zu sättigen, die Aktivität praktisch auf Null reduzierten. Das zeigt deutlich, daß die Oberfläche nicht gleichförmig sein kann. Wäre sie es, so müßte ein Gift eine Wirkung auf die Aktivität haben, die proportional der Oberfläche sein müßte, die es bedeckt. Daß das nicht der Fall ist, wurde durch Pease und Stewart[1]) gezeigt.

Der Teil der Oberfläche, der aktiv ist, hängt von der Reaktion ab, die beschleunigt wird. Es gibt unzweideutige Tatsachen, die beweisen, daß bei manchen Reaktionen jedes Atom der Oberfläche mitwirkt, und ebenso unzweideutige Tatsachen, daß in anderen nur ein ganz kleiner Teil der Oberfläche aktiv ist. Im ersten Falle sind die Reaktionen ziemlich wenig empfindlich gegen Gifte, im zweiten sind sie es dagegen sehr. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, einen Katalysator fortschreitend zu vergiften, wobei verschiedene Reaktionen durch steigende Mengen eines Giftes nacheinander gehemmt werden. Die Arbeit von Vavon und Huson[2]) über kolloidales Platin, auf dem Hydrierungen von Propylketon, Piperonal und Nitrobenzol nacheinander durch Vergiftung mit steigenden Zusätzen von schwefelhaltigen Verbindungen vollständig gehemmt wurden, bietet ein gutes Beispiel dieser Eigenschaft. Der Teil der Oberfläche, der für eine Reaktion aktiv ist, kann auch von der Temperatur abhängen. Das wird durch die relativ geringere Wirksamkeit der irreversiblen Gifte bei der Erhöhung der Temperatur einer Reaktion angedeutet. Auch die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der Katalysatoren gegen Überhitzung mit steigenden Reaktionstemperaturen abnimmt, muß so gedeutet werden.

Quantitative Messungen der Adsorption und der Aktivität an aktivierten Katalysatoren hatten gezeigt, daß auch hier, wenigstens in einigen Fällen, die Wirkung eines Aktivators einer Verbesserung der Oberfläche eher a's einer Vergrößerung derselben zuzuschreiben ist. So hatten Russel und Taylor[3]) gezeigt, daß bei der Hydrierung des Kohlendioxyds zu Methan an Nickel durch Aktivierung des letzteren mit Thoriumoxyd eine Beschleunigung der Reaktion auf das Zehnfache hervorgerufen wird, während die Adsorptionskapazität gleichzeitig um 20% zunimmt.

Alle diese Tatsachen sprechen eindeutig dafür, daß die katalytische Aktivität der Oberflächen ungleichmäßig ist. Wie schon früher a. a. O.[4]) erörtert war, beweisen es sogar die Adsorptionsmessungen allein. Die folgenden Tatsachen sind hier zu erwähnen: 1. Die variierende Adsorptionskapazität eines Katalysators für verschiedene Gase; 2. Die verschiedenen Verhältnisse der Adsorptionskapazitäten für zwei Gase an zwei verschiedenen Präparaten desselben Katalysators; 3. Die verschiedenen Verhältnisse der Adsorptionskapazitäten an demselben Katalysator vor und nach einer Überhitzung oder einer Vergiftung.

Eine Theorie der katalytischen Oberflächen, die alle diese experimentellen Tatsachen zu umfassen versucht, wurde schon vor einigen Jahren von dem Verfasser[1]) vorgeschlagen. In einer Metalloberfläche wurden die Atome als von ihren Nachbaratomen nur mehr oder weniger, aber niemals vollständig valenzmäßig gesättigt betrachtet. Diese Ungesättigtheit variiert dabei von der Stufe, wo die Atome nur um eine Einheit weniger gesättigt sind als die Atome im Inneren der Kristalle bis zu der Stufe, wo die Atome durch nur eine Bindung an deren Oberfläche festgehalten werden[2]). Damals war schon gezeigt worden, daß eine solche Vorstellung den Tatsachen der Gift- und Temperaturempfindlichkeit sowie allgemein den Tatsachen der katalytischen Aktivität gerecht wird.

In manchen Erörterungen dieser Theorie konnte man die Tendenz beobachten, die Aufmerksamkeit auf die ganz schwach gebundenen Atome zu konzentrieren und stillschweigend anzunehmen, daß dieser Theorie nach nur solche Atome katalytisch wirksam sein sollten. Daß eine solche Deutung der Theorie ganz unrichtig ist, davon kann man sich leicht durch die Originalarbeiten überzeugen. Dort ist nämlich die variierende und steigende Ungesättigkeit in verschiedenen Flächen, Kanten und Ecken und nur zuletzt in den ganz lose gebundenen Atomen eines Kristalls betrachtet und gedeutet als die Ursache der Ungleichförmigkeit in der katalytischen Aktivität[3]). Fälle sind diskutiert worden, in denen praktisch jedes Atom der Oberfläche katalytisch aktiv gefunden war, und es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß aus den quantitativen Daten über die Wirkung der Gifte die sichersten Tatsachen zur Theorie der Oberfläche erhalten werden können. Unsere eigenen Untersuchungen der höheren katalytischen Wirksamkeit der Grenzflächen zwischen Kupfer und Kupferoxyd[4]), sowie die allgemeine Diskusion[5]) solcher Grenzflächenphänomene zeigen unzweideutig, daß die ursprüngliche Theorie allen Stufen der Sättigung im Kristallgitter katalytische Aktivität zuschrieb.

Gitterkatalysatoren: Wenn die Aufmerksamkeit von den elementaren Katalysatoren weg auf solche gerichtet wird, die Ionengitter haben, wie Oxyde, Halogenide, Sulfate usw., wird es sofort

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 1235 (1925).
[2]) Compt. rend. **175**, 277 (1927).
[3]) Journ. Phys. Chem. **29**, 1325 (1925).
[4]) 4. Report, Comm. Cont. Cat., Journ. Phys. Chem. **30**, 145 (1926).

[1]) Proc. Roy. Soc. **108A**, 105 (1925); Journ. Phys. Chem. **30**, 145 (1926).
[2]) loc. cit. Seite 107.
[3]) Fourth Report, Seite 150 u. 131.
[4]) Pease und Taylor, Journ. Am. Chem. Soc. **44**, 1637 (1922).
[5]) Fourth Report, Seite 154, 157—160; J. Franklin-Inst. **194**, 20—25 (1922).

Digitized by Google

klar, daß hier ein neuer variabler Faktor hinzutritt. Diese Ionengitter können zweckmäßig als zwiefache Katalysatoren betrachtet werden, wobei die Oberfläche als aus Metall- und negativen Ionen bestehend betrachtet wird. Jeder Ionenart kann eine bestimmte spezifische katalytische Aktivität zugeschrieben werden. Eine kritische Übersicht der Wirkungen der Oxydkatalysatoren deutet darauf hin, daß den Metallionen Prozesse der Hydrierung und Dehydrierung zuzuschreiben sind, wogegen an Oxydionen nur Hydratation und Dehydratation stattfinden. Bei einer gegebenen Substanz wird die relative Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Prozesse durch die relative Adsorption der Substanz an den beiden Ionenarten, durch die relative Häufigkeit der beiden Ionenarten an der Oberfläche und durch deren relative katalytische Aktivität bestimmt. Alle diese Faktoren werden davon beeinflußt, in welchem Grade die Ionen auf der Oberfläche ungesättigt sind, und in welchem Grade diese Ionen durch Gifte (Salze, Wasser, Ammoniak usw.) bedeckt sind. Durch eine solche Vorstellung erhalten die Veränderungen in dem Verhältnis der Dehydrierungs- und Entwässerungsprozesse bei der Zersetzung der Ameisensäure:

$$HCOOH = H_2 + CO_2$$
$$HCOOH = H_2O + CO$$

oder des Äthylalkohols:

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$$
$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$$

eine befriedigendere Erklärung, als es bis zuletzt möglich war.

Das blaue Wolframoxyd z. B. wirkt ursprünglich ausschließlich entwässernd im Falle des Äthylalkohols, wird aber allmählich durch den Alkohol bei 370° reduziert, wobei die dehydrierende Wirkung ansteigt. So ergaben die nacheinander gemachten Versuche die folgenden Resultate:

C_2H_4	99,1	98,3	95,4	94,8	94,0	93,2	92,1
CO	0,9	1,7	1,0	0,9	0,7	0,7	0,4
H_2			3,6	4,3	5,3	6,2	7,5.

Die Kontaktsubstanz wurde dann bei 1000° reduziert und zeigte gleich danach ausschließlich dehydrierende Wirkung, wurde aber allmählich in geringem Maße oxydiert, wobei entwässernde Aktivität sich bildete:

C_2H_4	0	1,3	2,8	3,5	4,2
CO	2,5	1,3	1,2	1,3	1,6
H_2	97,5	97,4	96,0	95,2	94,2.

Die Kontaktsubstanz wurde dann durch geringen Zutritt von Luft oxydiert und ergab danach die folgenden Resultate:

C_2H_4 28,3, 26,6 ... 20,8, 20,0 ... 12,1, 11,2, 10,5%,

die eine progressive Reduktion der oxydierten Oberfläche zeigen.

Eine weitgehende Oxydation mit Luft resultierte bei einer Masse, die noch mehr entwässernd wirkte, aber dieselbe fortschreitende Reduktion der Oberfläche zeigte wie die eben erwähnte:

C_2H_4	75,8	73,6	72,1
CO	2,3	2,8	2,0
H_2	22,9	23,6	25,9.

Diese Experimentaltatsachen zeigen sehr deutlich, wie sehr empfindlich das Verhältnis der Dehydrierung und der Dehydratationsreaktion gegen Veränderungen in der Oberflächenstruktur ist.

Eine andere Methode zur Veränderung der Oberfläche kann am Beispiel von Zinkoxyd gezeigt werden. An einem reinen Zinkoxyd, das von adsorbierten Ionen frei ist, erhält man als Zersetzungsprodukte von Äthylalkohol ca. 92% H_2 und 8% C_2H_4. Wenn dieses Zinkoxyd in Berührung mit einer 0,1 m-Lösung von Zinksulfat gebracht wird und dann, nach Trocknung, wieder auf katalytische Wirksamkeit geprüft wird, findet man eine höhere entwässernde Wirkung als vorher. Relativ noch stärker wird diese Wirkung bei Zinkoxyd, das Ionen aus einer 1,0 m-Lösung des Zinksulfats adsorbiert hat. Unten sind die Resultate dargestellt, die mit mehreren solchen Präparaten des Zinkoxyds und mit drei Alkoholkonzentrationen erhalten wurden. Ferner sind Resultate von Versuchen mit einigen Zinksalzen angegeben worden, wobei man die mit zunehmender Valenz der negativen Ionen fortschreitende entwässernde Wirkung bemerken kann.

Katalysator	Alkohol %	C_2H_4	H_2
Reines Zinkoxyd aus Oxalat . . .	100	12	88
„ „ „ „ . . .	96	10	90
„ „ „ „ . . .	90	9	91
Zinkoxyd „vergiftet" mit $ZnSO_4$ aus 0,1 M-Lösung	90	13	87
Zinkoxyd „vergiftet" mit $ZnSO_4$ aus 1,0 M-Lösung	90	16	84
Entwässertes Zinksulfat	90	22	78
ZnF_2	90	12	87
$ZnSO_4$	90	22	78
$Zn_3(PO_4)_2$	90	43	57
$Zn_2P_2O_7$	90	99	1

Die Tabelle zeigt unter anderem, daß in diesem Falle, im Alkohol, der Einfluß des Wassers nur sehr gering ist. Adkins und Nissen[1]) haben dagegen einen großen Einfluß des Wassergehaltes auf die Zersetzungsprodukte der Ameisensäure an verschiedenen Aluminiumoxydoberflächen gefunden. Eine Erhöhung des Wassergehaltes verursachte zunächst eine relative Beschleunigung der Entwässerungsreaktion und dann deren starke Verlangsamung. Solche doppelte Wirkung deutet sofort auf zwei entgegenwirkende Einflüsse hin. Und zwar würde im gegenwärtigen Falle die Konkurrenz zwischen Wasser und Ameisensäure für Adsorptionsstellen an beiden Ionen die Ursache der gefundenen Verhältnisse sein.

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 811 (1923).

Digitized by Google

Die dualistische Theorie solcher Ionengitteroberflächen ermöglicht auch die Lösung einer Schwierigkeit, auf die Hinshelwood[1]) hinwies. An der Oberfläche eines Glases verlaufen bei 280° die beiden Zersetzungen der Ameisensäure mit beinahe gleichen Geschwindigkeiten, dagegen sind die Aktivationsenergien bedeutend verschieden ($E_{CO} = 16000$; $E_{CO_2} = 2800$ cal). Falls die Zahl der Moleküle, die für jede Reaktion aktiviert werden, proportional dem Ausdruck $e^{-E/RT}$ ist, sollte Kohlenoxyd in ganz überwiegenden Mengen gebildet werden. Hinshelwood hat deshalb vorgeschlagen, anzunehmen, daß die Zersetzung nur dann auftritt, wenn die Ameisensäuremoleküle in einer labilen Phase sind, und daß die Phase, die Kohlenoxyd produziert, viel seltener auftritt als diejenige, die Kohlendioxyd liefert. Solch eine Annahme wird ganz unnötig, wenn an die dualistische Struktur der Oberfläche erinnert wird, wo jede Ionenart ihre eigene Reaktion und Aktivierungsenergie hat. Es ist möglich, daß die Säuremoleküle an den zwei Ionenarten in verschiedener Weise (Konfiguration) adsorbiert sind und dadurch zwei verschiedene Reaktionen liefern können. Die experimentellen Befunde sind noch ungenügend, um diese Frage zu entscheiden. Weitere Experimente sind im Gange.

Die Adsorptionswärmen: In letzter Zeit haben wir hauptsächlich die Eigenschaften der aktiven Stellen zu studieren versucht, insbesondere durch Messungen der Adsorptionswärmen der reagierenden Gase und der Reaktionsprodukte. Bei den ersten Versuchen wurden nur die mittleren Adsorptionswärmen bei mäßigen Gasdrucken gemessen. Die erhaltenen Werte waren recht groß, ganz verschieden von den Verflüssigungswärmen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Katalysator	Gas	Mittlere Adsorptionswärme in Kalorien	Druck-Intervall mm	Beobachter
Nickel	H_2	14960	0—760	Dew[2])
	NH_3	11240	0— 90	Dew
Kupfer	H_2	9600	0—760	Beebe[3])
	CO	30000	0— 1	Beebe[4])
	CO	11700	0—760	Beebe[4])
	NH_3	9200	0—155	Dew
Eisen	NH_3	16000	0— 10	Dew

Maxima der Adsorptionswärmen: Fryling fand, nachdem er die Technik der Messungen verbessert hatte, bei Messung der Wärmemengen, die bei der Adsorption von 1 cm³ Gas entwickelt wurden, daß bei aktiviertem Nickel die Adsorptionswärmekurve des Wasserstoffs, gegen die adsorbierte Menge aufgetragen, ein Maximum besaß. Wir hatten angenommen, daß dieses Maximum durch die endotherme Aktivierung des Wasserstoffes auf den höchst aktiven Stellen des Adsorbentenzustande gebracht wird. Als Aktivierung kam eine Dissoziation in Atome in Betracht, so daß der absteigende Teil der Kurve, der hinter dem Maximum liegt, der Adsorption des molekularen Wasserstoffs zugeschrieben wurde. Ähnliche Resultate wurden später von Kistiakowsky mit Wasserstoff und aktivem Kupfer erhalten. Kistiakowsky hat die Empfindlichkeit der Methode weiter verbessert, so daß die Adsorptionswärme von nur 0,2 cm³ Gas bequem gemessen werden konnte. Überhitzung oder Vergiftung des Adsorbens beseitigten das gefundene Maximum, was so gedeutet wurde, daß die höchst aktiven Stellen durch solche Behandlungen zerstört werden. Eine Schwierigkeit für die Erklärung der Maxima durch Dissoziation der adsorbierten Moleküle entstand, nachdem Kistiakowsky gefunden hatte, daß die Kurve des Kohlenmonoxyds auf Kupfer erst ein Minimum und dann ein Maximum besitzt. In diesem Falle konnte sicherlich keine Dissoziation in Atome angenommen werden.

Außerdem sind, thermodynamisch betrachtet, alle Fälle der Maxima schwer zu verstehen, da doch zunächst Prozesse vor sich gehen müssen, die mit der größten Änderung der freien Energie verbunden sind. Die Versuche aber zeigen, daß zunächst Prozesse vor sich gehen, die von kleineren Änderungen der totalen Energie begleitet sind. Burk[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die beiden Tatsachen nicht in Wiederspruch sind, falls große Änderungen in den chemischen Konstanten stattfinden. Herzfeld[2]) hat die Frage dann theoretisch analysiert und kommt zum Schluß, daß noch keine vollständige Erklärung der großen Maxima bei den Metallkatalysatoren möglich ist. Wir haben deshalb unsere Experimente fortgesetzt in der Hoffnung, daß weitere Befunde zur Aufklärung des Problems beitragen werden.

Adsorptionswärmen auf Oxydkatalysatoren: Die hohen Wärmen sind nicht allein den Metallkatalysatoren eigentümlich. Flosdorf hat die Adsorptionswärme des Wasserstoffs an einem Katalysator gemessen, der aus Zink und Chromoxyden besteht. Diese Kontaktsubstanz wurde aus Zinkammoniumchromat durch Ausglühen bei 450° C und Reduktion mit Wasserstoff erhalten. Die Substanz war vollständig reduziert und hatte eine ganz grüne Farbe. Sie ergab hohe Adsorptionswärmen für Wasserstoff, die bis 30000 cal betrugen und ein deutliches Maximum zeigten. Die Resultate sind teilweise in der folgenden Tabelle reproduziert.

[1]) Kinetics of Chemical Change, p. 182. Oxford Univ. Press. 1926.
[2]) Dew and Taylor, Journ. Phys. Chem. 31, 277 (1927).
[3]) Beebe and Taylor, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 45 (2924).
[4]) Beebe, Journ. Phys. Chem. 30, 1538 (1926).

[1]) Journ. Phys. Chem. 32, 1601 (1928).
[2]) Erscheint demnächst.

Digitized by Google

Katalysator: $ZnO—Cr_2O_3$.

H_2 adsorbiert cm³	H_2 nicht adsorbiert cm³	Adsorptionswärme pro Mol H_2 adsorbiert
0,237	0,003	21200
0,225	0,009	25000
0,222	0,018	25300
0,224	0,021	26300
0,215	0,025	28800
0,210	0,030	30800
0,200	0,033	27400

Es sei betont, daß diese hohen Werte nicht durch Reduktion der Oxyde vorgetäuscht sind. Eine solche Reduktion erhält man mit dem braunen Zink-Chromoxyd, wobei Werte für „Adsorptionswärme" bis 60000 bis 100000 cal erhalten werden. Die oben in der Tabelle angegebenen Werte dagegen sind die wirklichen Adsorptionswärmen, die zu einer reproduzierbaren und vollständig reversiblen Adsorption gehören.

Adsorptionswärmen auf Platin: Kistiakowsky hat die Adsorptionswärmen auf verschieden dargestellten Proben von Platinschwarz kürzlich studiert. Er hat dabei gefunden, daß die Adsorptionskapazität für verschiedene Gase sowie ihre Adsorptionswärmen stark von der Darstellungsmethode und der späteren Behandlung der Katalysatoren abhängen. Alle Präparate zeigen aber ebenso hohe Adsorptionswärmen wie die, die in unseren früheren Arbeiten beobachtet wurden. Sie stiegen bis 30000 cal und mehr für Wasserstoff, Schwefeldioxyd und Kohlenmonoxyd, für Sauerstoff aber betragen sie bis zu 100000 cal. Ein sehr aktives Präparat, das durch Reduktion von Platinchlorid mit Formaldehyd erhalten wurde, ergab z. B. die folgenden Werte für die Adsorptionswärme von Sauerstoff bei 0° C:

O_2 adsorbiert cm³	O_2 nicht adsorbiert cm³	Adsorptionswärme pro Mol O_2 adsorbiert
0,169	0,0013	161000
0,166	0,0016	142000
0,169	0,0013	126000
0,162	0,0020	122000
0,169	0,0013	112000
2,85	0,04	104000

Wenn auch die ersten Zahlen durch die Gegenwart von Spuren von Wasserstoff auf der Oberfläche vielleicht etwas zu hoch ausgefallen sind, so ist die letzte Zahl von 104000 cal ohne jeden Zweifel der wahren Adsorption des Sauerstoffs zuzuschreiben. Derselbe Katalysator zeigte, nachdem viele Messungen mit verschiedenen Gasen ausgeführt worden waren und seine Oberfläche durch wiederholtes Entgasen bei erhöhter Temperatur teilweise zerstört worden war, für Sauerstoff noch einen Anfangswert von 78000 cal, wobei die Adsorptionswärme nach Adsorption von ca. 1 cm³ auf 60000 cal sank. Dieser Katalysator ergab als Anfangswerte für Wasserstoff 324000 cal, für Kohlenmonoxyd 38600 cal und für Schwefeldioxyd 35700 cal.

Reversibilität der Adsorption: Keine Andeutung der Maxima konnte bei den Versuchen mit Platin beobachtet werden, doch sind die erhaltenen Resultate vielleicht von einer großen Bedeutung für das obenerwähnte Problem der Beziehung zwischen den Änderungen der totalen und der freien Energie in den Prozessen der Adsorption. Die Reversibilität der Adsorption steht anscheinend in keinem einfachen Zusammenhang mit der gemessenen Wärmetönung des Prozesses in verschiedenen hier beobachteten Fällen. Sauerstoff kann entsprechend seiner sehr hohen Adsorptionswärme bei 350° im Vakuum praktisch gar nicht abgepumpt werden. Schwefeldioxyd und Kohlenmonoxyd können unter diesen Bedingungen nur in einem geringen Maße von der Oberfläche entfernt werden, wogegen Wasserstoff mit Leichtigkeit schon bei 250° C abgepumpt wird, obgleich seine Adsorptionswärmen zum Teil nur um ein geringes kleiner, zum Teil denen des Kohlenmonoxyds und des Schwefeldioxyds gleich sind. Weitere Befunde dieser Art mit Platin und auch mit Kupfer, die weiter unten noch besprochen werden sollen, zwingen uns zum Schluß, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit von der adsorbierenden Oberfläche durch andere Faktoren außer der Adsorptionswärme stark beeinflußt werden kann. Die Klarstellung dieser Faktoren würde sicherlich bei der Deutung der Maxima in den Adsorptionskurven behilflich sein.

Reaktionswärmetönungen auf den Oberflächen: Die Technik, die zur Messung der Adsorptionswärmen ausgebildet wurde, hat zum erstenmal erlaubt, die Reaktionswärmen auf den Oberflächen direkt zu messen. Kistiakowsky hat in dieser Weise die Reaktionswärmen zwischen gasförmigem Wasserstoff und dem auf Platin adsorbierten Sauerstoff oder zwischen gasförmigem Sauerstoff und adsorbiertem Wasserstoff sowie zwischen Sauerstoff und Kohlenmonoxyd und auch Sauerstoff und Schwefeldioxyd gemessen. Als Beispiel wollen wir die Resultate näher betrachten, die mit dem Platinpräparat erhalten wurden, das schon früher beschrieben war. Nach mehreren Meßreihen war die mittlere Adsorptionswärme der ersten 1,8 cm³ Sauerstoff auf 64000 cal/Mol gesunken. Die Reaktionswärme von 3,6 cm³ Wasserstoff mit diesem adsorbierten Sauerstoff war zu (Mittel) 81000 cal pro Mol Wasserstoff gefunden. Nach dem Heßschen Gesetz ist die Adsorptionswärme des gebildeten Wassers, Q_{H_2O}, aus diesen Zahlen zu berechnen

$$Q_{H_2O} = {}^1/_2(64) + 81 - 58 = 55 \text{ kcal}.$$

Dabei ist die Bildungswärme des Wasserdampfes in der Gasphase zu 58 kcal angenommen worden. Das erhaltene Resultat ist sehr erstaunlich, da Wasserdampf mit Leichtigkeit schon bei 250° C

Digitized by Google

von der Oberfläche entfernt werden kann, im Gegensatz zu Kohlenmonoxyd und Schwefeldioxyd (Adsorptionswärme < 35 kcal). Mehrere Resultate dieser Art, die mit Wasserdampf erhalten wurden, verstärken die Wichtigkeit des früher erwähnten Problems der Reversibilität der Adsorption und der Größe der Adsorptionswärmen.

Ganz kürzlich hat Washburn die Adsorptionswärmen von Wasserstoff, Äthylen und Äthan auf Kupfer studiert sowie Messungen der Reaktionswärme des Wasserstoffs mit adsorbiertem Äthylen und des Äthylens mit adsorbiertem Wasserstoff ausgeführt. Da die Kinetik dieser Reaktion schon früher von Pease eingehend studiert wurde, sind wir in der Lage, alle Einzelheiten der Reaktion auf der Kupferoberfläche zu analysieren. Die Resultate von Washburn sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der die Adsorptionsmessungen sich auf die ersten adsorbierten Mengen der Gase beziehen [1]).

Gas	Adsorptionswärme pro Mol bei 0° C	Reaktion	Reaktionswärme pro Mol bei 0° C
H_2	11300	H_2 gas $+ C_2H_4$ ads. $= C_2H_6$ 0,25 ads.	15300
C_2H_4	16000		
		C_2H_4 gas $+ H_2$ ads. $= C_2H_6$ 0,25 ads.	22000
C_2H_6	11000		

Die Adsorptionen des Wasserstoffs und des Äthans zeigen dieselbe Anomalie, die von Kistiakowsky mit Platin gefunden wurde. Beide Gase haben praktisch dieselben Adsorptionswärmen, Wasserstoff wird stark von der Oberfläche festgehalten (mehr als 90% des eingelassenen Gases werden zunächst adsorbiert), Äthan dagegen wird nur sehr schwach adsorbiert (nur ca. 25% des Gases werden im Anfang adsorbiert).

Man kann leicht zeigen, daß die Messungen von Washburn im Einklang mit den bekannten thermochemischen Daten sind. Da Äthan schwach absorbiert wird, ist das, was Washburn gemessen hat, die Reaktion der Gase auf der Oberfläche und die darauffolgende Verdampfung von mindestens 75% des gebildeten Äthans gewesen. Unter dieser Annahme kann man die Wärmetönung Q_g der Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ in der Gasphase in doppelter Weise berechnen. Aus der Reaktionswärme des gasförmigen Äthylens mit adsorbiertem Wasserstoff folgt:

$$Q_g = 11{,}3 + 22 - 2{,}8\ ^2) = 30{,}5 \text{ kcal.} \quad (1)$$

Aus der Wärme der Reaktion zwischen gasförmigem Wasserstoff und adsorbiertem Äthylen folgt:

$$Q_g = 16 + 15{,}3 - 2{,}8\ ^1) = 28{,}9 \text{ kcal.} \quad (2)$$

Da die Reaktionswärme $Q_g = 32$ kcal. beträgt (Landolt-Börnstein), ist die Übereinstimmung vorzüglich.

Die Reaktionswärme auf der Oberfläche kann nun aus dem bekannten $Q_g = 32$ kcal und den gemessenen Adsorptionswärmen berechnet werden. Diese Größe Q_s bestimmt sich zu:

$$Q_s = 32 + 11 - 16 - 11{,}3 = 15{,}7 \text{ kcal.}$$

Man sieht also, daß die Reaktionswärme auf der Oberfläche nur halb so groß ist wie in der Gasphase. Man könnte in Analogie erwarten, daß auch die Aktivierungsenergie geringer wird, wodurch die beobachtete katalytische Beschleunigung sich erklären würde.

Die Aktivierungsenergie: Die Aktivierungsenergie kann berechnet werden, wenn die Kinetik der Reaktion und die Adsorptionswärme bekannt sind. Pease hat gefunden, daß auf einem Kupferkatalysator, ähnlich dem, den Washburn benutzte, die Reaktionsgeschwindigkeit bei 0° C proportional der Wasserstoff- und ungefähr umgekehrt proportional der Äthylenkonzentration war. Die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie war ca. 10 kcal. Mit Berücksichtigung der Messungen von Washburn berechnet sich die wahre Aktivierungsenergie zu:

$$E_{wahr} = 10 + 11{,}3 - 16 = 5{,}3 \text{ kcal.}$$

Solch eine kleine Aktivierungsenergie ist zu erwarten für eine Reaktion, die bei 0° C sehr schnell verläuft. Im Gegensatz dazu steht die Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion, die nach unveröffentlichten Versuchen von Pease ungefähr 35 kcal beträgt.

Es ist von Wichtigkeit, hier zu bemerken, daß die Aktivierungsenergie einer Oberflächenreaktion keine Konstante für eine gegebene Kontaktsubstanz ist, sondern von ihrer Vorbereitung abhängt. Pease hat gezeigt, daß, nachdem die Aktivität eines Kupferkatalysators durch Überhitzung soweit zerstört war, daß die Hydrierung des Äthylens bei ca. 200° meßbar wurde, die Kinetik der Reaktion sich änderte und die Reaktion bimolekular verlief. Dabei wurde eine Aktivierungsenergie von wieder 10 kcal beobachtet. Nun sind die Adsorptionswärmen an einem teilweise zerstörten Katalysator kleiner als an einem aktiven. Sie sind aber jedenfalls positiv, und somit ist die Aktivierungsenergie an einem solchen Katalysator viel größer als an einem, der schon bei 0° aktiv ist. Wenn man vernünftige Werte für die Adsorptionswärmen von Wasserstoff ($\lambda < 11{,}3$) und Äthylen ($\lambda < 16$) nimmt, findet man, daß auch an einem Katalysator, der nur bei 200° C aktiv ist, die Aktivierungsenergie kleiner ist als die der homogenen Reaktion.

Falls diese Betrachtungen auch an anderen Reaktionen Bestätigung finden, erhält man eine sehr wichtige Schlußfolgerung: Je aktiver die Kata-

[1]) Washburn hat mit etwas weniger aktiven Kupferkatalysatoren gearbeitet als Kistiakowsky und hat keine Maxima in den Adsorptionskurven gefunden.

[2]) Der Wert $2{,}8 = 11 \times 0{,}25$ ist für Äthan benutzt, da mindestens 75% der gebildeten Substanz während der Messung der Reaktionswärme von der Oberfläche verdampfen.

Digitized by Google

lysatoren sind, desto mehr erniedrigen sie die Aktivierungsenergien.

Die spezifischen Wirkungen der Katalysatoren: Die Ausdehnung der Untersuchungen der eben besprochenen Art wird auch zur Lösung des Problems der spezifischen Wirkungen beitragen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß ein Teil der Antwort schon durch die Betrachtung der Adsorptionswärmen zu erhalten ist. Dews Beobachtungen über die Adsorption des Ammoniaks am Kupfer, Nickel und Eisen zeigen, daß alle drei Adsorptionswärmekurven parallel verlaufen, wobei aber die Adsorptionswärme auf Eisen um 5000 cal größer als auf Nickel und um 7000 cal größer als auf Kupfer ist. Falls wir, der Einfachheit halber, annehmen, daß die Zersetzung monomolekular verläuft[1]) und daß die Aktivierungsenergie dieselbe für die drei Kontaktmassen ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf Eisen im Verhältnis $e^{\frac{5000}{RT}}:1$ schneller als auf Nickel und $e^{\frac{7000}{RT}}:1$ schneller als auf Kupfer sein. Bei 800° absolut verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten also wie 20 : 1 und 90 : 1. Die Geschwindigkeit auf Eisen würde schneller sein als auf einem nicht-spezifischen Adsorbent (an dem die Adsorptionswärme von der Größenordnung der Verdampfungswärme ist), im Verhältnis $e^{+\frac{16000-6000}{RT}}:1$ oder bei 800° abs. $e^{6,25}:1$. Diese kurzen Besprechungen mögen genügen, um die Wichtigkeit der Größe der Adsorptionswärmen für die katalytische Aktivität zu zeigen.

Adsorptionswärmen und der Begriff der aktiven Stellen: Für einen Katalysator schaffen die Adsorptionswärmemessungen ein thermodynamisches Bild der aktiven Stellen, deren Begriff durch die kinetischen Studien sowie Studien der Giftwirkung usw. entwickelt wurde. Die Messungen der Adsorptionswärmen des Ammoniaks auf Eisen geben eine Kurve, aus der die folgenden Werte entnommen werden können:

NH_3 adsorbiert cm³	2	4	6	8	10	12	14
λ_{NH_3} kcal	18	16	14	12,5	11,3	10.5	9,9

Mit Hilfe dieser Zahlen wird es klar, daß, falls die wahre Aktivierungsenergie konstant ist und wir die Reaktionsgeschwindigkeit auf dem Teil der Oberfläche, der durch die ersten zwei cm³ des Gases bedeckt ist, zur Einheit nehmen, die Geschwindigkeit auf den folgenden Teilen der Oberfläche zu $e^{-\frac{2000}{RT}}$, $e^{-\frac{4000}{RT}}$, $e^{-\frac{5500}{RT}}$, $e^{-\frac{6700}{RT}}$ usw. wird. Bei 800° abs. sind diese Zahlen respektive 0,28, 0,08, 0,03, 0,015. Somit wird es klar, daß für die Reaktionsgeschwindigkeit eigentlich nur die Teile der Oberfläche, die die ersten 4 cm³ des Gases adsorbieren, von Bedeutung sind. Das sind die aktiven Stellen. Ein Gift, das die Oberfläche deckt, die sonst von den zwei ersten cm³ des Gases bedeckt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf 28% der normalen erniedrigen.

Pease hat gefunden, daß 0,2 cm³ Kohlenmonoxyd die Hydrierungsgeschwindigkeit des Äthylens auf Kupfer bei 0° C auf 10% der normalen erniedrigte. Aus diesen Zahlen kann man berechnen, daß die Adsorptionswärme auf der Oberfläche, die von dem Gift bedeckt ist, im Mittel 1230[1]) cal größer ist als auf dem nächst aktiven Teil der Oberfläche.

Aus der früheren Diskussion erscheint es wahrscheinlich, daß die wahre Aktivierungsenergie sich desto mehr vergrößert, je weniger aktiv die Oberfläche ist. Dann werden die Reaktionsgeschwindigkeiten auf den weniger aktiven Stellen der Oberfläche noch weiter, im Vergleich mit der Geschwindigkeit auf den höchst aktiven Stellen, verkleinert, als es oben berechnet wurde.

Viel bleibt noch zu untersuchen, viele Wege sind der Experimentalforschung offen. Was hier versucht wurde, war eine Richtung anzudeuten, in der vielleicht eine wissenschaftliche Lösung des Problems der heterogenen Katalyse gefunden werden kann.

[1]) Es ist allerdings bekannt, daß die Ammoniakzersetzung auf Platin (Hinshelwood and Burk, Journ. Am. Chem. Soc. **127**, 1105 (1925)) und auf Eisen (Kunsman, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 688 (1929)) durch Wasserstoff gehemmt ist, wodurch die Temperaturkoeffizienten erhöht werden. Doch bei genügend hohen Temperaturen hört die Hemmung auf (siehe Kunsman, loc. cit.), und dort soll die Reaktion monomolekular verlaufen.

[1]) $e^{-x} = 0{,}10$; also $x = 2{,}25$; $\lambda = xRT = 1230$.

DISKUSSION.

Herr A. Smekal-Halle a. S.: Als Physiker, der sich eingehender mit den Gesetzmäßigkeiten der im Kristallinneren befindlichen Abweichungen vom regelmäßigen Gitterbau der festen Stoffe beschäftigt hat, ist es mir eine große Befriedigung, gesehen zu haben, wie Herr Taylor von einer anderen Seite her zum Rückschluß auf die Existenz und ausgezeichnete Wirksamkeit solcher Fehlstellen an Körperoberflächen gekommen ist. Nachdem die an den inneren „Lockerstellen" befindlichen Molekularbausteine der Kristalle hinsichtlich ihrer Anzahl und Bindungsfestigkeit quantitativ gekennzeichnet werden können, wäre es sehr erwünscht, ähnliche zahlenmäßige Angaben auf Grund der Adsorptions- und katalytischen Erscheinungen für die Oberflächen„lockerstellen" kennen zu lernen. Insbesondere wäre es von großem Interesse, zu erfahren, ob sich bei der heterogenen Katalyse mehrere Arten von energetisch scharf unterschiedenen Oberflächenbausteinen geltend machen, oder ob von den „aktivsten" Bausteinen bis zu den gewöhnlichen Oberflächenbausteinen merklich kontinuierliche Übergänge vorhanden sind.

Antwort des Vortragenden: Die Anordnung der aktiven Stellen im Katalysator hängt stark von der Methode seiner Herstellung und der Nachbehandlung ab.

Digitized by Google

Bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen kann man aber doch reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Cf. Constable, Ztschr. Elektrochem. 2, (1929) u. Please Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1196, 2235 (1923).

Herr Grimm-Ludwigshafen: 1. Es gibt gewichtige Gründe für die Annahme, daß ZnO und Cu_2O nicht aus Ionen aufgebaut sind, sondern eine diamantähnliche nichtpolare Bindung von Atom zu Atom betätigen. An der Oberfläche haben diese Stoffe ungesättigte, echte chemische Bindungen, die die hohen Absolutwerte der Adsorptionswärmen verständlich machen, die Herr Taylor gefunden hat. Ich vermute, daß die Adsorptionswärmen von Gasen wie CO, O_2, H_2 an echten Salzen KCl, $CaCl_2$ sehr viel kleiner sein werden als etwa bei ZnO. 2. Herr Dr. Schwammberger hat in Würzburg festgestellt, daß bei der an Salzen erfolgenden HCl-Abspaltung aus C_3H_5Cl sowohl Aktivierungswärmen wie Aktionskonstanten einen eindeutigen Gang mit der Größe des Kations des Katalysators aufweisen, den wir im einzelnen noch nicht verstehen. Es gelten für diese Größen folgende Reihen:

$$MgCl_2 < CaCl_2 < SrCl_2 < BaCl_2$$
$$MgF_2 < CaF_2$$
$$YCl_3 < CaCl_3.$$

Antwort des Vortragenden: 1. Ich glaube, daß keine Messungen der Adsorptionswärmen von Gasen wie CO, O_2, N_2 an echten Ionen-Gitter-Salzen wie KCl vorliegen. Wir haben keine solche gemacht.

2. Man sollte nur die wahren Aktivierungsenergien heranziehen, nicht die beobachteten, wenn man die Aktivierungsenergien mit den Geschwindigkeitskonstanten vergleichen will.

Herr Otto Warburg-Berlin-Dahlem:

ÜBER DIE CHEMISCHE KONSTITUTION DES ATMUNGSFERMENTS.

Erhitzt man Hämin, eine aus dem roten Blutfarbstoff gewonnene Porphyrineisenverbindung, unter Luftabschluß, so entsteht eine stickstoff- und eisenhaltige Kohle[1]), in der das Eisen an Stickstoff gebunden ist. Dieses an Stickstoff gebundene Eisen ist ein wirksamer Oxydationskatalysator. Er überträgt molekularen Sauerstoff auf organische Verbindungen und verhält sich dabei ähnlich wie der Oxydationskatalysator der lebendigen Substanz. Die Analogie geht so weit, daß aus ihr geschlossen wurde, der Oxydationskatalysator der lebendigen Substanz sei Eisen, gebunden an Stickstoff. Heute können wir diesen Schluß beweisen. Der Katalysator ist Eisen, gebunden an den Stickstoff eines Porphyrins.

Die Konzentration des Oxydationskatalysators in der lebendigen Substanz ist so klein, daß wir etwa 100000 kg Zellsubstanz verarbeiten müßten, um aus ihr 1 g Katalysatoreisen zu gewinnen. Da der Katalysator außerdem unbeständig ist, so sind auf diesem Gebiet die Methoden der analytischen Chemie nicht anwendbar. Es ist eine photochemische von dem Vortragenden und Erwin Negelein ausgearbeitete Methode, die hier zum Ziel geführt hat. Diese Methode möchte ich kurz beschreiben.

Ich gehe dabei aus von gewissen Eigenschaften des roten Blutfarbstoffs, des Hämoglobins. Hämoglobin wirkt zwar nicht wesentlich katalytisch, hat aber chemische Eigenschaften, die uns hier interessieren.

Das Eisenatom des Hämoglobins reagiert reversibel mit molekularem Sauerstoff, worauf seine Funktion als Sauerstofftransportmittel im Körper der Tiere beruht. Das Eisenatom des Hämoglobins reagiert auch reversibel mit Kohlenoxyd, worauf die giftige Wirkung des Kohlenoxyds auf die blutführenden Tiere beruht. Lassen wir Sauerstoff und Kohlenoxyd gleichzeitig auf Hämoglobin einwirken, so konkurrieren beide Gase um das Eisenatom des Hämoglobins und es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem, nach Maßgabe der Partialdrucke beider Gase, das Hämoglobineisen zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd verteilt ist.

Das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Kohlenoxyd und Hämoglobin hat die merkwürdige, 1896 von John Haldane entdeckte Eigenschaft, daß es durch Licht verschoben wird. Kohlenoxyd-Hämoglobin wird durch Licht in Kohlenoxyd und Hämoglobin gespalten. Sauerstoff-Hämoglobin wird durch Licht nicht gespalten. Deshalb verschiebt Licht das Verteilungsgleichgewicht zugunsten des Sauerstoffs. Im Licht verdrängt Sauerstoff das Kohlenoxyd.

Die reversible Reaktion mit Kohlenoxyd und die Lichtempfindlichkeit der Kohlenoxydverbindung sind, wie wir gefunden haben, Eigenschaften, die der Oxydationskatalysator der lebendigen Substanz mit dem Hämoglobin gemeinsam hat. Setzt man der Luft, in der lebende Zellen atmen, Kohlenoxyd zu, so sinkt die Atmung. Mißt man die Atmung, d. h. die Geschwindigkeit der Oxydation, bei verschiedenen Sauerstoff- und Kohlenoxyddrucken, so kann man aus der Atmungshemmung die Verteilung des Katalysators zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd berechnen und findet dann dasselbe Verteilungsgesetz, wie für die Verteilung des Hämoglobins zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd.

Belichtet man Zellen, deren Atmung durch Kohlenoxyd gehemmt ist, so wird die Atmungshemmung kleiner und verschwindet bei hinreichend starker Belichtung vollständig. Dann hat man auch in Kohlenoxyd die normale ungehemmte Atmung. Wie die Kohlenoxydverbindung des Hämoglobins, so wird also auch die Kohlenoxydverbindung des Katalysators durch Licht gespalten.

Belichtet man Zellen in Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen monochromatisch mit verschiedenen Wellenlängen gleicher Intensität, so steigt die Atmung in verschiedenem Maße. Beispielsweise wirkt die blaue Quecksilberlinie 436 $\mu\mu$ 26 mal stärker als die blaugrüne Quecksilberlinie 492 $\mu\mu$,

[1]) O. Warburg u. Brefeld, Biochem. Ztschr. 145, 461 (1924).

Digitized by Google

und 10mal stärker als die ultraviolette Quecksilberlinie 366 $\mu\mu$. Um die Ursache dieser verschiedenen Wirkung der Wellenlängen zu ermitteln, haben wir die photochemische Dissoziation einiger einfacher Kohlenoxyd-Eisenverbindungen quantitativ untersucht, nämlich des Eisenpentacarbonyls und eines Kohlenoxyd-Hämins. Wir haben in dem Gebiet zwischen 366 und 600 $\mu\mu$ bestimmt, wieviel Kohlenoxyd bei der Absorption einer gemessenen Lichtmenge abgespalten wird und gefunden, daß in dem genannten Spektralgebiet das Einsteinsche Gesetz gilt. Für jedes absorbierte Lichtquantum erscheint 1 Molekül Kohlenoxyd. Bestrahlen wir also eine Kohlenoxyd-Eisenverbindung mit verschiedenfarbigem Licht, so stehen die photochemischen Wirkungen im Verhältnis der absorbierten Quanten.

Wesentlich für die Anwendung, die wir im Auge haben, ist der Fall, daß die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht klein ist. Dann ist die Zahl der absorbierten Quanten proportional der Zahl der eingestrahlten Quanten. Bestrahlen wir also dieselbe dünne Schicht mit verschiedenfarbigem Licht gleicher Quantenintensität, so verhalten sich die photochemischen Wirkungen W wie die Absorptionskoeffizienten β. Oder: stimmen wir die Lichtintensitäten so ab, daß gleiche photochemische Wirkungen W entstehen, so verhalten sich die Absorptionskoeffizienten β umgekehrt wie die eingestrahlten Quantenintensitäten $i \cdot \lambda$. Die allgemeine Gleichung ist

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \cdot \frac{i_1 \lambda_1}{i_2 \lambda_2}.$$

Aus ihr folgt

für den Fall $i_1 \lambda_1 = i_2 \cdot \lambda_2$: $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{W_1}{W_2}$. (1)

für den Fall $W_1 = W_2$: $\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{i_2 \lambda_2}{i_1 \lambda_1}$ (2)

So kann man das relative Absorptionsspektrum einer Substanz bestimmen, ohne deren Absorption zu messen. In der physikalischen Chemie ist dies im allgemeinen kein Bedürfnis, da es im allgemeinen leichter ist, die Absorption als die photochemische Wirkung zu messen. In unserm Fall jedoch, wo wir die Absorption wegen der unendlich kleinen Konzentration des Katalysators nicht messen können, ist die photochemische Methode der einzig mögliche Weg.

Die Versuchsanordnung ist folgende: wir hemmen die Atmung von Zellen durch Kohlenoxyd im Dunkeln, bestrahlen dann — immer dieselbe Schicht — mit verschiedenfarbigem Licht gleicher Quantenintensität und messen den für jede Wellenlänge verschiedenen Zuwachs der Atmung. Oder: wir stimmen die Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen so ab, daß immer der gleiche Zuwachs an Atmung entsteht. Im ersten Fall berechnen wir das Spektrum nach Gleichung (1), im zweiten Fall nach Gleichung (2).

Hervorzuheben ist, daß es bei diesem Verfahren gleichgültig ist, ob die Zellen außer dem Atmungskatalysator noch andere lichtabsorbierende Substanzen enthalten, wenn nur die Gesamt-Lichtabsorption klein bleibt. Denn Licht, das von gefärbten Begleitstoffen absorbiert wird, wirkt nicht auf die Atmung. Auf die Atmung wirkt nur dasjenige Licht, das von der Kohlenoxydverbindung des Katalysators absorbiert wird.

Man kann diese Methode zur Bestimmung des Spektrums so ausbauen, daß sie nicht nur das relative Spektrum liefert, sondern auch die absolute Größe der Absorptionskoeffizienten.

Denken Sie sich Zellen, deren Atmung durch Kohlenoxyd im Dunkeln gehemmt ist. Bestrahlen wir, so steigt die Atmung nicht sofort auf ihren vollen Wert, sondern es dauert eine gewisse, wenn auch sehr kleine Zeit, bis die Kohlenoxydverbindung des Katalysators durch das Licht gespalten worden ist. Diese Zeit des Anstiegs der Lichtwirkung können wir messen. Wir können messen, wie lange es dauert, bis eine gegebene Lichtintensität die Atmung auf die Hälfte ihres Normalwerts hebt oder, was dasselbe ist, wir können die Zeit messen, in der eine gegebene Lichtintensität die Hälfte der Kohlenoxydverbindung des Katalysators spaltet. Wir erhalten so, für eine gegebene Lichtintensität, den Bruchteil der pro Minute gespaltenen FeCO-Moleküle. Weil aber das Einsteinsche Gesetz gilt, ist dieser Bruchteil gleich dem Bruchteil der pro Minute absorbierenden FeCO-Moleküle, womit der absolute Absorptionskoeffizient gegeben ist. Ist n der Bruchteil der FeCO-Moleküle, der bei der Lichtintensität i pro Minute zerfällt, so ist der absolute Absorptionskoeffizient β mit n durch die einfache Gleichung verknüpft

$$n = \frac{\beta \cdot i}{N_0 h \nu}$$

wo $N_0 h \nu$ die Energie von einem Mol Quanten ist. Experimentell kommt die Methode darauf hinaus, daß wir beim Übergang dunkel—hell den zeitlichen Verlauf des Atmungsanstiegs und die wirkende Lichtintensität messen.

Wir haben nach diesen Methoden das Absorptionsspektrum des Atmungs-Katalysators bestimmt und relativ wie absolut das Spektrum einer Häminverbindung gefunden. Ehe ich Ihnen das Spektrum zeige, möchte ich einiges über Häminverbindungen und ihre Spektra vorausschicken.

Hämin ist ein Sammelname für Eisenporphyrinverbindungen, die sich unterscheiden durch die Seitenketten des Porphyrins. Es kommen verschiedene Hämine in der Natur vor, und man kann verschiedene Hämine darstellen. Die vollständige Synthese desjenigen Hämins, das im Hämoglobin der höheren Tiere vorliegt, ist kürzlich Hans

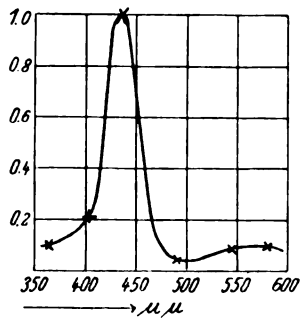
Digitized by Google

Fischer geglückt. Die Hämine reagieren leicht mit Eiweißkörpern und einfacheren Basen, und so gibt es eine ganze Welt von Häminverbindungen, die sich durch die Seitenketten des zugrunde liegenden Porphyrins und durch die Basen unterscheiden, mit denen das Hämin verbunden ist.

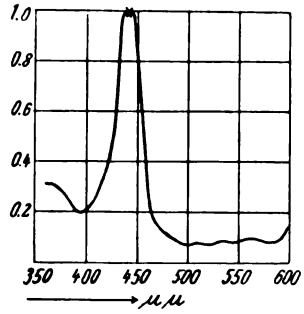
Die Kohlenoxydverbindungen der Hämine (in denen das Eisen zweiwertig ist), haben alle ein ähnliches Absorptionsspektrum, eine Hauptbande im blau und Nebenbanden im langwelligeren Teil des Spektrums. In der Abbildung sehen Sie einige Kohlenoxyd-Häminspektren; das Maximum der Absorption, die Spitze der blauen Bande, ist überall willkürlich gleich 1 gesetzt. IV ist das Spektrum eines aus Säugetierblut gewonnenen Kohlenoxydhämins. III ist das Spektrums des Kohlenoxyd-Säugetier-Hämoglobins. I ist das Spektrum der Kohlenoxydverbindung des Atmungskatalysators. Wie man sieht, sind die Spektren IV, III und I einander zwar ähnlich, aber die Hauptabsorptionsbande des Katalysators ist gegenüber den Säugetierhäminen um 15 bis 20 $\mu\mu$ nach rot verschoben.

Es ist uns nicht gelungen, aus Säugetierblut-Hämin durch Kombination mit einer Base eine Häminverbindung aufzubauen, deren Hauptabsorptionsbande so liegt wie die Hauptabsorptionsbande des Katalysators. Auch Lösungsmittel, Adsorption, Aggregatzustand ändern an der Lage der Hauptabsorptionsbande nur wenig.

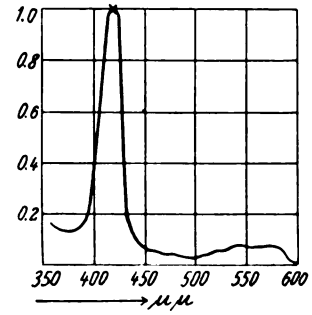
In II der Abbildung sehen Sie ein Spektrum, dessen Hauptabsorptionsbande fast genau so liegt wie die Hauptabsorptionsbande des Katalysators. II ist das Spektrum der Kohlenoxydverbindung des Chlorocruorins, einer Häminverbindung, die in der Leibeshöhlenflüssigkeit mariner Würmer vorkommt. Nach Ray Lancaster[1]) und besonders einer neueren Arbeit von Munro[2]) Fox ist diese Häminverbindung ähnlich gebaut wie das Hämoglobin der Säugetiere, enthält jedoch anstelle des Säugetierhämins ein anderes Hämin und an Stelle des Säugetierglobins einen anderen Eiweißkörper. Ich will nicht behaupten, daß Atmungskatalysator und Chlorocruorin identisch sind, aber es ist wichtig zu wissen, daß eine Häminverbindung existiert, die in bezug auf die Lage der Hauptabsorptionsbande sehr nahe mit dem Atmungskatalysator übereinstimmt.



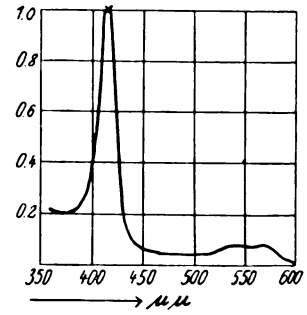
CO-Atmungsferment (I).



CO-Chlorocruorin (II).



CO-Hämoglobin (III).



CO-Hämin (IV).

Fragen wir schließlich noch nach der absoluten Größe der Absorptionskoeffizienten, so will ich sie durch die Schichtdicke angeben, die bei einfach normaler Konzentration (in bezug auf Eisen) das Licht auf die Hälfte schwächt. Ich beschränke mich dabei auf diejenige Wellenlänge, die am stärksten absorbiert wird, also auf die Spitze der blauen Absorptionsbande.

Wir finden diese Schichtdicke für den Atmungskatalysator etwa gleich 2×10^{-6} cm. Denken wir uns 1 Grammatom Katalysatoreisen in einen Raum von einem Liter gebracht, so wird das Licht der blauen Quecksilberlinie 436 $\mu\mu$ durch eine Schicht von 2×10^{-6} cm auf etwa die Hälfte geschwächt. Der Katalysator ist eine Substanz, die sehr stark absorbiert und zwar ebenso stark, wie die anderen Häminverbindungen, deren relative Spektren ich gezeigt habe. Denn für diese sind die entsprechenden Halbwerts-Zahlen

CO—Hämoglobin (Säugetierblut): $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm
CO—Chlorocruorin: $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm
CO—Hämin (aus Säugetierblut): $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm.

[1]) Ray Lancaster, Journ. Anat. Physiolog. 2, 114 (1862); 3, 119 (1870).
[2]) Munro Fox, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. B 99, 199 (1926).

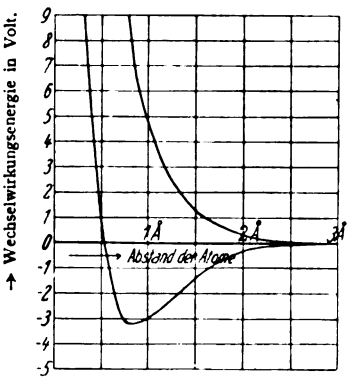
Digitized by Google

Herr F. London-Berlin:

QUANTENMECHANISCHE DEUTUNG DES VORGANGS DER AKTIVIERUNG.

§ 1. Die quantenmechanische Theorie der Wechselwirkung atomarer Systeme und der homöopolaren Bindung liefert einen sehr charakteristischen Kompositionsmechanismus der als homöopolare Valenzkräfte gedeuteten quantenmechanischen Resonanzeffekte. Dieser Mechanismus dürfte für die theoretische Fundierung und modellmäßige Veranschaulichung des Ablaufs der chemischen Reaktion und des Vorgangs der Aktivierung von Wichtigkeit sein[1]).

Eines der wesentlichsten Resultate der quantenmechanischen Theorie der atomaren Wechselwirkung ist die Erkenntnis, daß der Akt der chemischen Bindung prinzipiell nicht an einen Quantensprung der Elektronen geknüpft ist — wiewohl selbstverständlich dem eigentlichen Bindungsvorgang oft ein Elektronensprung vorangehen mag. Es ist infolgedessen möglich, den Bindungsakt als den Erfolg stetig wirkender Kräfte aufzufassen und das Verhalten der Atome durch Angabe einer Funktion der Lage der Atome zueinander nach Art eines Kräftepotentials zu beschreiben. Ich möchte mich hier darauf beschränken, in dieser anschaulichen Beschreibungsweise durch Kraftpotentiale einige Ergebnisse von quantenmechanischen Berechnungen wiederzugeben, ohne auf den tieferen Sinn der dahinterstehenden Ideenwelt im Zusammenhang näher einzugehen.



Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome.
Fig. 1.

Ich beschränke mich weiterhin auf einwertige Atome, und zwar wird uns besonders die Betrachtung des simultanen Kräftespiels von 3 und 4 Atomen interessieren, als Erläuterung von Reaktionen vom Typ

$$XY + Z = X + YZ,$$
$$XY + ZW = XW + YZ,$$
$$XY + ZW = X + YZ + W.$$

[1]) Sommerfeld-Festschrift (Leipzig 1928), S. 104; Quantentheorie u. Chemie (Leipzig 1928), S. 59.

Schließlich mache ich noch die Einschränkung, daß sich alle Angaben auf die Betrachtung nur der sog. 1. Näherung beziehen. Das ist so zu verstehen, daß die Kräfte zwischen den Atomen berechnet wurden auf Grund der Idealisierung, daß die Atome in sich steife Gebilde seien, also unter Vernachlässigung des Umstandes, daß sich in Wirklichkeit die Atome gegenseitig deformieren (Polarisation). Diese Idealisierung hat den Sinn, daß durch sie, wie wir sehen werden, gerade solche Kräfte isoliert zur Untersuchung kommen, die die spezifischen Eigenschaften von „Valenzkräften" zeigen, und welche sich durch ihren Absättigungsmechanismus charakteristisch von den im Wechselspiel der Atome ihnen überlagerten sonstigen Kräften — das sind im wesentlichen die auf Polarisation beruhenden Van der Waalsschen Anziehungskräfte — abheben. Bei einer numerischen Berechnung etwa der Dissoziationsenergie oder der Verdampfungswärme sind selbstverständlich diese Effekte nicht voneinander zu trennen.

Die quantenmechanische Berechnung der Wechselwirkung von zwei einwertigen Atomen, die voneinander den Abstand a haben, liefert die Wechselwirkungsenergie W(a) als Funktion des Abstandes a in der Form:

$$W(a) = A(a) \pm \alpha(a),$$

wobei A(a) als Coulombsche Wechselwirkung der räumlichen Ladungsverteilungen der Atome, $\alpha(a)$ dagegen als quantenmechanischer Resonanzeffekt aufzufassen ist. Die beiden Vorzeichen zeigen, daß die beiden Atome zweierlei Wirkungsweisen miteinander fähig sind. Die numerische Berechnung derselben bei H-Atomen hat ergeben, daß $A + \alpha$ eine Anziehung der H-Atome liefert, die mit den empirischen Daten der H_2-Bindung quantitativ in Übereinstimmung ist. Der Zustand $A - \alpha$ liefert Abstoßung; er wurde gedeutet als eine bisher nicht näher beachtete Reaktionsweise, bei der die Atome ihre Valenzen nicht absättigen, sondern noch für weitere Bindungsprozesse zur Verfügung behalten.

§ 2. Diese Auffassung bestätigt sich, wenn wir uns jetzt dem Kompositionsgesetz dieser Kraftwirkungen zuwenden. Es seien a, b, c die Entfernungen von 3 (gleichen oder voneinander verschiedenen) einwertigen Atomen X, Y und Z. Es seien der Reihe nach:

$$A(a) \pm \alpha(a),$$
$$B(b) \pm \beta(b),$$
$$C(c) \pm \gamma(c)$$

die Wechselwirkungsenergien von jeweils nur 2 Atomen allein, wenn das dritte sich in unendlicher Entfernung befindet. Das obere Vorzeichen

Digitized by Google

bezieht sich wieder jedesmal auf den Fall der Bindung (es ist $\alpha, \beta, \gamma \leqq 0$).

Läßt man jetzt alle 3 Atome gleichzeitig aufeinander wirken, so zeigt die quantenmechanische Rechnung, daß sich diese Resonanzkräfte im allgemeinen nicht als konstante Einzelkräfte auffassen lassen, welche sich nach dem Prinzip des Parallelogramms der Kräfte superponieren. Man sollte meinen, wenigstens solange man die Atome als steife Gebilde betrachtet, müßten sie sich als feste Kraftzentren erweisen; aber das ist durchaus nicht der Fall: Die Kraft, welche zwischen zwei Atomen herrscht, hängt nicht allein von den beiden Partnern ab, sie erfährt vielmehr im allgemeinem beim Heranbringen eines dritten Atoms einen charakteristischen Einfluß, sie superponiert sich nicht einfach unverändert den hinzukommenden Wirkungen.

Die quantenmechanische Theorie liefert für das Verhalten der drei Atome vier Potentialfunktionen, die sich aus den Einzelwirkungen wie folgt zusammensetzen:

$$\begin{aligned} W_1 &= A + B + C - \alpha - \beta - \gamma, \\ (W_2 &= A + B + C + \alpha + \beta + \gamma). \\ W_3 \\ W_4 \Big\} &= A + B + C \\ &\quad \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha}, \end{aligned}$$

I. In W_1 setzen sich die Abstoßungspotentiale additiv zusammen. Dies besagt, daß sich in diesem Falle die abstoßenden Einzelkräfte nach dem Parallelogrammprinzip überlagern (Addition der Einzelpotentiale entspricht Vektoraddition der Gradienten). W_1 beschreibt, daß die 3 Atome untereinander keine Valenzbindung eingehen.

II. Der Zustand W_2 setzt sich ebenfalls additiv aus Einzelwirkungen zusammen, und zwar aus den Anziehungspotentialen. Er würde eine Superposition der als chemische Valenzbetätigung gedeuteten Anziehung zum Ausdruck bringen und besagen, daß 2 Atome etwa einer H_2-Molekel ein 3. Atom mit denselben Kräften anziehen können, mit welchen sie einander anziehen. Aber dieser Zustand, der sich zunächst aus der Quantenmechanik ergibt, ist nachträglich auf Grund jener geheimnisvollen Regel des Pauli-Prinzips als nicht existenzfähig auszuschließen, weil er 3 äquivalent gebundene Elektronen enthalten würde. Er wurde deshalb oben in der Zusammenstellung eingeklammert. Das Pauli-Prinzip gibt hiermit Rechenschaft von der Tatsache der Absättigung der Valenzen: Nachdem ein einwertiges Atom ein zweites einwertiges Atom gebunden hat, können die beiden Atome sich nicht mehr gleichzeitig einem dritten Atom gegenüber gleichermaßen anziehend verhalten.

III. Die Potentiale W_3 und W_4 hängen nur an einigen ausgezeichneten Stellen miteinander zusammen; das tiefere von beiden beschreibt die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Atom. Der Coulombsche Bestandteil setzt sich hier wie stets additiv zusammen. Dagegen zeigen die Resonanzglieder ein kompliziertes Wechselspiel, das man als eine Art „Influenz" der Resonanzkräfte bezeichnen kann: Das Heranbringen des 3. Atoms beeinflußt die Kräfte, die zwischen den Atomen des Moleküls bestehen. Und zwar kann man folgendes aus den angegebenen Formeln herauslesen:

Durch das Heranbringen des Atoms werden die innermolekularen Bindungskräfte, sofern sie auf Resonanz beruhen, herabgesetzt. Das Molekül wird allmählich aufgelockert; unter geeigneten Umständen wechselt die Resonanzkraft, die das Molekül zusammenhält, ihr Vorzeichen und schleudert eines der ursprünglich gebundenen Atome heraus.

Das herangebrachte Atom erfährt bei Annäherung an das Molekül eine Abstoßung, deren Größe von der Stärke der Resonanz der Molekülbestandteile abhängt. Falls der Resonanzeffekt des zerfallenden Moleküls kleiner ist als der des zu bildenden — was insbesondere bei exothermen Reaktionen die Regel sein wird — geht bei genügender Annäherung die Abstoßung nach Überwindung einer Potentialschwelle in Anziehung über. Die Höhe dieser Schwelle erweist sich am höchsten gegenüber Annäherung senkrecht zur Kernverbindung des Moleküls und am niedrigsten in Richtung der Kernverbindung. In letzterer Richtung wird die Abstoßung durch die Coulombschen Wirkungen annähernd kompensiert. Es ist also für die Reaktion in dieser räumlichen Richtung, wenn überhaupt, so nur eine sehr geringe temperaturabhängige Hemmung (Aktivierungswärme) zu erwarten; die Resonanzabstoßung wird sich dementsprechend wesentlich nur in dem Auftreten eines sterischen Faktors äußern, welcher der Bevorzugung bestimmter Bezirke des Moleküls (Boltzmanns „empfindliche Bezirke") für den Reaktionsablauf Ausdruck gibt.

Wird durch einen äußeren Eingriff der Abstand der Molekülatome vergrößert, etwa durch Anregung von Kernschwingungen oder durch die Influenzwirkung einer in der Nähe befindlichen freien Valenz („Katalyse"), so wird dadurch zugleich die Resonanzabstoßung des 3. Atoms abgeschwächt, die Höhe einer eventuell vorhandenen Schwelle eingeebnet. Die Zufuhr von Energie, die zur Einebnung einer solchen Schwelle notwendig ist, wird man als eine Aktivierung des Moleküls für die betreffende Reaktion ansehen. Man wird diesen Mechanismus der Aktivierung unterscheiden von anderen, insbesondere von dem Vorgang der Anregung eines Elektronensprungs, der die Valenzverhältnisse der Elektronenkonfiguration von Grund auf ändert. Schließlich ist auch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß der Träger der Energie das 3. Atom selbst ist, das mit hoher

Digitized by Google

Translationsenergie die Potentialschwelle überwindet.

Im allgemeinen erwarten wir indes für Reaktionen des Typs $XY + Z \rightarrow X + YZ$ eine verschwindend kleine Aktivierungsenergie; sie ergibt sich aus unserer Theorie unter allen Umständen kleiner als $^1/_7$ der Dissoziationsenergie des zerfallenden Moleküls; doch ist selbst das Erreichen dieser oberen Grenze nur unter ganz extremen Bedingungen zu erwarten.

Die Überschreitung der Potentialschwelle durch das 3. Atom ist exakt gleichzeitig mit dem Vorzeichenwechsel der innermolekularen Bindungskraft verbunden, falls die Annäherung auf einer Mittelsenkrechten des Moleküls vor sich geht. Andernfalls kann es geschehen, daß das Molekül noch nicht völlig aufgelockert ist, während das 3. Atom bereits angezogen wird, und daß ein relatives Potentialminimum für ein dreiatomiges Gebilde existiert. Aber dieses dreiatomige Gebilde ist nur von verhältnismäßig sehr kurzer Lebensdauer; es befindet sich in einem Zustand der Prädissoziation, den es zugunsten des zweiatomigen Zustandes bald wieder verläßt.

Auf diese Weise also wird dafür gesorgt, daß immer nur höchstens eine Bindung zwischen den 3 Atomen besteht, und es wird der Sinn der phänomenologischen Beschreibung deutlich, welche die chemischen Kräfte als Valenzkräfte bezeichnet, d. h. als Kräfte mit beschränkten sich erschöpfenden Betätigungsmöglichkeiten.

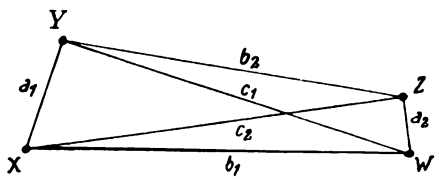


Fig. 2.

Falls der Resonanzeffekt des zerfallenden Moleküls größer ist als der des zu bildenden (was insbesondere bei endothermen Reaktionen die Regel sein wird), finden wir überall Abstoßung des 3. Atoms, solange die Bestandteile des Moleküls in ihrer ursprünglichen Lage zueinander bleiben. Die Reaktion kann dann durch noch so schnelle Atome nicht bewerkstelligt werden, wenn nicht vorher die Bindung des zu spaltenden Moleküls hinlänglich aufgelockert wird, womit zugleich eine Herabsetzung der Abstoßungskräfte nach außen verknüpft ist. Die zur Auflockerung notwendige Arbeit ist jedoch im wesentlichen auf das Konto der Wärmetönung der Reaktion zu setzen; sie ist nur zu einem sehr geringen Teil als eine Aktivierung zu betrachten, die noch wesentlich über den Energieaufwand der Reaktion selbst hinausgehend erforderlich wäre. Die Auflockerung kann wiederum wie oben entweder durch Anregung von Kernschwingungen oder durch die Influenzwirkung einer in die Nähe gebrachten freien Valenz oder photochemisch vor sich gehen.

§ 3. Man kann diese Betrachtungen ohne besondere Schwierigkeiten auf kompliziertere Fälle ausdehnen; insbesondere ergeben sich genau dieselben Formeln, wie die in § 2 unter W_3 und W_4 mitgeteilten, für die Reaktionen vom Typ

$$XY + ZW \rightarrow YZ + XW,$$

wenn wir unter $\alpha, \beta, \gamma, A, B, C$ jetzt verstehen:

$$\begin{aligned}
\alpha &= \alpha_1(a_1) + \alpha_2(a_2),\\
\beta &= \beta_1(b_1) + \beta_2(b_2),\\
\gamma &= \gamma_1(c_1) + \gamma_2(c_2),\\
A &= A_1(a_1) + A_2(a_2),\\
B &= B_1(b_1) + B_2(b_2),\\
C &= C_1(c_1) + C_2(c_2).
\end{aligned}$$

Hierbei bedeuten jetzt $A_1(a_1) \pm \alpha_1(a_1)$ usw. die Einzelpotentiale längs der Distanzen a_1 usw. zwischen jeweils zwei der vier Atome, wobei darauf zu achten ist, daß die Bezeichnung der Strecken nach Art der nebenstehenden Figur angeordnet wird.

Die Diskussion der in dieser Bedeutung verstandenen Formeln führt jedoch zu wesentlich anderen Ergebnissen als im § 2. Es zeigt sich, daß die Quantenmechanik für die Reaktion $XY + ZW \rightarrow YZ + XW$ im allgemeinen eine beträchtliche Aktivierungsenergie fordert. Sie ist von der Größenordnung der Summe der Resonanzenergien der zerfallenden Moleküle, vermindert um den Resonanzeffekt eines der entstehenden Moleküle.

Dieser sehr charakteristische Unterschied gegenüber den in § 2 betrachteten dreiatomigen Reaktionen erklärt sich im wesentlichen einfach dadurch, daß die Atome des Moleküls ZW sich nicht beide zugleich an den empfindlichen Bezirken des Moleküls XY befinden können, daß also die Reaktion gezwungen ist, ihren Verlauf über einen Zwischenzustand zu nehmen, der, wie eine genauere Betrachtung zeigt, von dem Zustande $X + YZ + W$ bzw. $Y + XW + Z$ energetisch nicht sehr verschieden sein kann. Hervorgehoben sei noch ausdrücklich, daß alles hier Gesagte sich zunächst ausschließlich auf homöopolare Verbindungen bezieht.

Bei ausgesprochen heteropolaren Verbindungen ist der Resonanzeffekt verglichen mit der Coulombschen Anziehung klein, abgesehen davon superponieren sich bei edelgasartigen Ionen auch die Resonanzeffekte nach dem Parallelogrammgesetz, ohne irgendeinen Absättigungsmechanismus zu zeigen; wir erwarten daher für sie eine unmeßbar schnelle Reaktionsgeschwindigkeit. Daß die polaren Moleküle nicht durch Potentialschwellen voneinander getrennt sind, wird auch daran sichtbar, daß sie sich im festen Zustande zu einem Gitter aneinander lagern, dergestalt, daß eine willkürfreie Abgrenzung von Molekülen nicht möglich ist. Hier im sogenannten Ionengitter sind offen-

Digitized by Google

sichtlich die inner- und die zwischenmolekularen Kräfte miteinander identisch.

Die vorzugsweise auf Resonanz beruhenden homöopolaren Verbindungen dagegen erweisen sich durch hohe Potentialschwellen gegen chemische Umsetzungen geschützt; sie sind demgemäß auch im festen Zustande molekülweise scharf gegeneinander abgegrenzt und halten im sog. Molekülgitter auf Grund von Kräften zusammen, die sich von den innerhalb der einzelnen Moleküle sich absättigenden Valenzkräften klar abheben. Die Ungleichheit der Atomabstände im Molekülgitter verrät den Arbeitsaufwand, der als Aktivierungsenergie zugeführt werden müßte, um die Bindung von zwei demselben Molekül angehörenden Atomen auf zwei Atome benachbarter Moleküle hinüber zu schieben.

§ 4. Schließlich enthalten unsere Formeln auch den Mechanismus der Reaktionen vom Typ

$$XY + ZW \rightarrow X + YZ + W.$$

Es zeigt sich, daß diese Reaktionen nur diejenige Energiezufuhr, die durch die Wärmetönung gefordert wird, beanspruchen, so daß sich hier die Aufwendung einer darüber hinausgehenden Aktivierung erübrigt. Der Endzustand dieser Reaktion, der ohne Aktivierung weiterhin in $XW + YZ$ übergehen kann, stellt im wesentlichen den aktivierten Zwischenzustand der in § 3 diskutierten Reaktion dar.

Die Quantenmechanik liefert also bereits unter Zugrundelegung einer recht groben Idealisierung, der Fiktion steifer Atome, einen scharf umrissenen qualitativen Einblick in den charakteristischen Mechanismus der chemischen Bindungskräfte; die Überzeugung ist durchaus gerechtfertigt, daß eine exakte Durchführung der theoretischen Berechnung zu einer auch numerisch vollständigen Übereinstimmung mit dem Experiment führen dürfte.

Literatur.

W. Heitler und F. London: Ztschr. Physik **44**, 455 (1927); Y. Sugiura: Ztschr. Physik **45**, 484 (1927); L. Pauling, Journ. Am. chem. Soc. **49**, 765 (1927); W. Heitler: Ztschr. Physik **47**, 835 (1928); F. London: Ztschr. Physik **46**, 455 (1928); F. London: Ztschr. Physik **50**, 24 (1928): F. London: Sommerfeld-Festschrift (Leipzig 1928), S. 104; F. London: Quantentheorie und Chemie (Leipzig 1928), S. 59; E. A. Hylleraas: Ztschr. Physik **51**, 150 (1928); W. Heitler: Ztschr. Physik **51**, 805 (1928); E. C. Kemble und C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512 (1929); H. Ludloff, Ztschr. Physik **55**, 304 (1929); F. London, Naturwiss. **17**, 516 (1929), (Planckfestschrift).

DISKUSSION.

Herr O. Stern-Hamburg: Ich möchte Herrn London fragen, ob man seine Annahme, daß die Idealisierung „steifer" Atome nichts Wesentliches ändert, näher begründen kann. Soviel ich weiß, ist es nicht sicher, daß diese Näherung für irgendeine Entfernung der Atome zureichend ist, d. h. man weiß nicht, ob die zweite Näherung nicht zahlenmäßig größere Effekte geben würde als die erste Näherung.

Antwort des Vortragenden: Die Idealisierung „steifer" Atome betrachte ich als eine begriffliche Abstraktion, die es gestattet, gewisse Kraftwirkungen zwischen Atomen, losgelöst von andern Kräften, zu untersuchen. Nur diese derartig isoliert betrachteten Kräfte befolgen jenen charakteristischen Absättigungsmechanismus, wie er durch den Begriff der Valenzkraft beschrieben wird. Die übrigen, bei nachträglicher Berücksichtigung der Deformation der Atome auftretenden Kräfte sind, wie man leicht übersieht, durchweg Anziehungskräfte, die keinem derartigen Absättigungsmechanismus genügen. Deshalb, scheint mir, wird durch diese Abstraktion recht eigentlich das „Valenzchemische" herausgeschält.

Daß dieser Teil der Kraftwirkungen in allen Fällen auch quantitativ der bedeutendste sei, kann selbstverständlich und soll auch durchaus nicht behauptet werden. Bei stark polarisierbaren Atomen ist sogar vorauszusehen, daß dort der Hauptbestandteil der Wechselwirkung auf der erst in 2. Näherung (bei diesem Verfahren sukzessiver Annäherung) auftretenden Polarisation beruht, und daß dort die Resonanzeffekte nur eine geringe Rolle spielen werden. Aber es ist weiter vorauszusehen, daß dann von prägnanten Valenzbetätigungen keine Rede sein kann. Die Rechnung bei H_2 hat ergeben, daß dies jedoch nicht der allgemeine Fall ist, $^3/_4$ der Dissoziationsenergie von H_2 ergibt sich aus der Betrachtung der Kraftwirkung der steifen Atome, das fehlende Viertel ist im wesentlichen auf das Konto der Polarisation zu setzen. Und ich möchte die Tatsache der Existenz einer Valenzchemie als ein Argument dafür bezeichnen, daß es einen ausgedehnten Bereich von atomaren Wechselwirkungen gibt, in denen durch unsere Abstraktion das Typische getroffen wird, wo also die Verhältnisse ähnlich wie bei der H_2-Bindung liegen dürften.

Im übrigen ist zu bemerken, daß die wie e^{-R} abfallenden homöopolaren Wirkungen eine viel geringere Reichweite haben als die mit einer Potenz von $\frac{1}{R}$ abfallenden Polarisationswirkungen. Im Bereich der van der Waalsschen Anziehung trifft man demzufolge erst in 2. Näherung überhaupt einen Wechselwirkungseffekt an. Die Wechselwirkungsenergie 1. Ordnung ist dort annähernd Null. Aber diese Verhältnisse kehren sich bei abnehmenden Atomabständen um und machen der Rangordnung der Kräfte Platz, die wir hier vor Augen hatten. Es ist hier durchaus nicht gerechtfertigt, die Resonanzeffekte klein gegenüber den Polarisationseffekten anzusehen oder gar zu vernachlässigen. Im Gegenteil, sie enthalten gerade das Charakteristische.

Herr M. Volmer-Berlin:

ÜBER KEIMBILDUNG UND KEIMWIRKUNG ALS SPEZIALFÄLLE DER HETEROGENEN KATALYSE.

Das Grundsätzliche kann an einem einfachen Beispiel dargetan werden. Liegt ein chemisch einheitlicher Stoff in zwei Phasen vor, dann ist das System univariant, d. h. nur existenzfähig bei bestimmten Wertepaaren von Druck und Temperatur. Ändert man einen der beiden Parameter, so tritt

Digitized by Google

eine Reaktion ein, die zum Verschwinden der einen Phase führt, und zwar findet die Reaktion nur an der Phasengrenze statt. Schaltet man die direkte Berührung der beiden Phasen etwa durch eine undurchlässige Schicht aus, so kann man innerhalb gewisser Grenzen einen Parameter willkürlich variieren, ohne daß die eine Phase verschwindet. Sie befindet sich aber im übersättigten Zustand, was sagen soll, daß sie eine gewisse Ausscheidungstendenz besitzt. Der Zustand ist auch kein wirklich stabiler. Schließlich findet, wenigstens wenn die Parameteränderung nicht gar zu klein war, auch im Innern der übersättigten Phase spontan die Ausscheidung der stabilen Phase statt. Dies geschieht stets in der Weise, daß die neue Phase zunächst in kleinsten Partikeln, sogenannten Keimen auftritt, die sich durch den sofort einsetzenden Molekelübertritt in die nun einmal gebildete Phasengrenze sofort vergrößern. Da die Zahl der sekundlich übergehenden Molekel der jeweiligen Grenzfläche proportional ist, so nimmt die ganze Phasenausscheidung einen autokatalytischen Verlauf.

Das bisher Gesagte gilt auch im Prinzip für alle komplizierteren Fälle, die sich durch geeignete Wahl der Zustandsvariabeln auf den einfachsten Fall zurückführen lassen.

Wir wollen zunächst die Keimbildung ins Auge fassen und von der Autokatalyse — der Keimwirkung — absehen; wir denken uns gewissermaßen die jeweils gebildeten Partikel der neuen Phase entfernt oder unwirksam gemacht, bevor eine in bezug auf die Gesamtmenge der übersättigten Phase merkliche Substanzmenge zur Ausscheidung gelangt ist.

Zunächst ist auf einen grundsätzlichen Unterschied hinzuweisen, der bezüglich der heutigen Auffassung über die Keimbildung im Gegensatz zu der Auffassung besteht, die von W. Ostwald in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie und in seiner berühmten Arbeit über die Katalyse vertreten wurde. Nach W. Ostwald hat man je nach dem Grad der Übersättigung zwei Gebiete zu unterscheiden. Geht man vom Gleichgewicht aus und ändert einen Parameter allmählich, so gelangt man zunächst in das metastabile Gebiet, in dem nach W. Ostwald bei Ausschluß der Phasengrenze die übersättigte Phase beliebig lange stabil sein soll. Erst bei Überschreitung einer gewissen Grenze soll spontane Keimbildung stattfinden. Im metastabilen Gebiet dagegen findet nach W. Ostwald die Bildung der neuen Phase nur statt, wenn keine künstlich hineingebracht werden.

Die heutige Auffassung[1]) geht — bekräftigt durch Versuche von Tammann[2]), Othmer[3]), Frl. Kornfeld[4]) und anderen — dahin, die sogenannte metastabile Grenze anzusehen als vorgetäuscht durch einen schnellen Abfall der Keimbildungshäufigkeit mit abnehmender Übersättigung. Es ist richtig, daß in manchen Schmelzen nahe unterhalb des Schmelzpunktes unter Umständen mehrere Jahre hindurch gar nichts geschieht. Trotzdem kann man von einer Keimbildungshäufigkeit sprechen, nämlich der Zeit, in der im Mittel ein Keim pro ccm gebildet wird, nachdem Frl. Kornfeld gezeigt hat, daß es sich dabei um eine statistische Angelegenheit handelt. Wir ziehen es vor, mit dem reziproken Wert zu rechnen. Die Keimbildungsgeschwindigkeit, das ist die Zahl der im Mittel sekundlich pro Volumeneinheit gebildeten Keime, hat den Charakter einer Reaktionsgeschwindigkeit und ist im metastabilen Gebiet ein sehr kleiner echter Bruch.

Der Versuch, die Keimbildungsgeschwindigkeit theoretisch zu berechnen, hat nun erfreulicherweise eine völlige Aufklärung des Begriffs der metastabilen Grenze ergeben.

Wir betrachten als Schulbeispiel die Tropfenbildung im übersättigten Dampf[1]). Um die Bildung eines Tropfens im Innern eines Dampfes zu verstehen, müssen wir annehmen, daß die Moleküle gelegentlich zu mehreren zusammentreten können, daß sich also Aggregate zu 2 ... 5 ... 10 ... 20 usw. bilden können. Solche Aggregate sind noch keine Flüssigkeitskeime; an ihnen erfolgt im allgemeinen keine weitere Kondensation, sondern im Gegenteil: sie haben bevorzugt die Tendenz, Moleküle abzugeben statt aufzunehmen. Die Abgabetendenz ist abhängig von der Größe der Aggregate, und zwar gilt für etwas größere Gebilde die bekannte Formel von W. Thomson

$$RT \ln \frac{p_x}{p_\infty} = \frac{2\sigma}{x} \frac{M}{d}.$$

(p_∞ Sättigungsdruck, σ Oberflächenspannung, $\frac{M}{d}$ Molvolum der neuen Phase, x Radius des kugeligen Aggregates).

Wenn der Druck des übersättigten Dampfes p_r genannt wird, so muß der Radius eines solchen Molekülaggregates die Größe $x \gtrless r$ überschreiten, wobei r bestimmt ist durch $r = \frac{2\sigma \cdot M}{d \cdot RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}}$, damit die Aufnahmetendenz die Abgabetendenz übertrifft und das Aggregat als Keim wirkt.

Bei Wasserdampf von $\frac{p_r}{p_\infty} = 2$ müssen etwa $n = 250$ Molekel zusammenkommen, um ein Teilchen zu bilden, das weiter wachsen kann. Die präzisierte Frage, die wir zu beantworten haben, lautet nun: Wieviel Keime von dieser kritischen

[1]) Haber, Ber. **6**, 1721 (1922).
[2]) Tamman, Kristallisieren und Schmelzen (1903).
[3]) Ztschr. anorgan. Chem. **91**, 209 (1915).
[4]) Monatsh. f. Chem. **37**, 609—33, 14/11 (1916).

[1]) Volmer und Weber, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 278 (1926); Farkas, Ztschr. physikal. Chem. **125**, 236 (1927). Die folgende Darstellung schließt sich der exakteren Behandlung von Farkas an.

Digitized by Google

Größe entstehen pro Sekunde und Kubikzentimeter?

Die Bildung solcher Keime geschieht offenbar nicht dadurch, daß 250 Molekel auf einmal zusammentreffen. Schon aus Energieabfuhrgründen erscheint das unmöglich. Vielmehr wird sie so erfolgen, daß sich — durch sukzessive Anlagerung — häufiger kleine Aggregate bilden, die im allgemeinen wieder zerfallen, aber ganz gelegentlich doch einmal durch weitere Aufnahme von Molekeln die nötige Größe erreichen, wenn nämlich durch die molekularen Dichteschwankungen zufällig eine ganze Weile hindurch oder wiederholt die Zahl der eingefallenen Moleküle den Durchschnittswert übersteigt. Die nötige Größe wird nach dieser Vorstellung nicht auf einmal, sondern als gewissermaßen zufälliges Ergebnis eines kontinuierlichen Kleiner- und Größerwerdens erreicht.

Die Keimbildung ist also auch bereits ein Wachstumsvorgang, aber kein normaler, sondern ein durch die Dichteschwankungen nur selten ermöglichter.

Haben wir uns zu dieser Auffassung entschieden, so ist der weitere Weg vorgezeichnet. Man kann sich die rechnerische Behandlung an einer anschaulicheren Aufgabe bildlich klarmachen. Wir denken uns einen Standzylinder mit einer Suspension von lauter gleichgroßen feinen Eisenpartikeln. Diese verteilen sich gemäß dem bekannten Sedimentationsgleichgewicht. Oben sei nun ein Magnet angebracht, dessen Kraftfeld dem Schwerefeld entgegenwirkt (Fig. 1). In einer bestimmten Höhe h_0 heben sich die Wirkungen gerade auf. Oberhalb überwiegt das Magnetfeld. Nun ist die Frage zu beantworten, wie oft gelangt ein Eisenpartikelchen an den Magnet? Man wird das Resultat ungefähr erraten, nämlich es wird sein:

$$J = F(\nu, D, \psi_{(h)}) \cdot e^{-\frac{W}{KT}}$$

(J Zahl der sekundlich an den Magneten gelangenden Partikel, ν die Gesamtzahl der vorhandenen Partikel, D Diffusionskoeffizient, ψ_h Kraft als Funktion der Höhe über dem Boden, W die Arbeit zur Hebung eines Teilchens vom Boden bis h_0.)

Bei der Übertragung auf die eigentliche Aufgabe müssen wir das entsprechende Verteilungsgesetz der Tröpfchen von Unterkeimgröße kennen, und das wird ermöglicht auf Grund eines sehr einfachen und reizvollen kinetischen Ansatzes von L. Szilárd. Auf Grund dieser Idee ist dann die Durchrechnung des weiteren Diffusionsproblems von Farkas ausgeführt worden, mit dem Ergebnis[1])

$$J = C \cdot \alpha p_r \cdot \frac{M}{d \cdot N} \sqrt{\frac{\sigma}{KT}} \cdot e^{-\frac{4\pi r^2}{3KT}}$$

(αp_r sekundliche Stoßzahl auf 1 cm², N Loschmidsche Zahl, J die sekundlich pro ccm gebildete Zahl von Tröpfchen).

[1]) Farkas l. c. Die Formel unterscheidet sich von der an jener Stelle angegebenen um den Faktor $4\pi r^2$. Die Änderung erwies sich auf Grund einer erneuten Diskussion über den benutzten Ansatz als geboten.

Der wesentlich die Geschwindigkeit bestimmende Faktor ist die e-Potenz, in der sich unserer Vermutung gemäß als Exponent die Arbeit findet, die man bei reversibler Leitung aufwenden muß, um ein Tröpfchen von der charakteristischen Größe r zu erzeugen:

$$W = \tfrac{1}{3}\sigma \cdot O \qquad (O = 4\pi r^2).$$

Der andere Faktor ist noch mit einer Stoffkonstanten C behaftet, die zur Zeit nicht befriedigend angegeben werden kann. Es ist leider kaum zu hoffen, daß diese Lücke in der absoluten Berechnung der Keimbildungsgeschwindigkeit bald ausgefüllt werden wird. Der ungefähren Größenordnung nach dürfte C mit der Zahl der Molekeln der ursprünglichen Phase pro Volumeneinheit übereinstimmen. Die Voraussetzungen bei der Ableitung der Formel sind 1., daß kleine Aggregate von Unterkeimgröße relativ sehr oft entstehen, daß also die erste Aggregation keinen besonderen Schwierigkeiten begegnet; 2. daß die Energieabfuhr genügend schnell erfolgt. Beiden Bedingungen kann durch ein zugesetztes Fremdgas Rechnung getragen werden. Die Formel gibt also einen etwaigen oberen Grenzwert an und wird um so sicherer streng gültig, je geringer die Übersättigung ist.

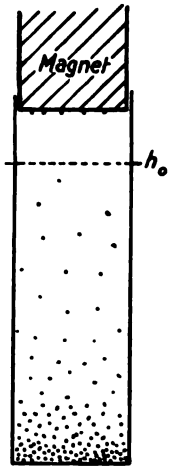


Fig. 1.

Die Bedeutung der Formel sehen wir am einfachsten bei dem Beispiel des Wasserdampfes bei Zimmertemperatur.

Tabelle 1.

$\frac{p_r}{p_\infty}$	1,01	1,1	2	3	4	5
$\frac{W}{2{,}3\,KT}$	480000	5000	94	37	24	17

Tabelle 1 zeigt verschiedene Übersättigungsverhältnisse und die dazu gehörigen Exponenten. Der vor der e-Potenz stehende Faktor ist relativ wenig von Druck und Temperatur abhängig und dürfte etwa 10^{25} betragen. Man sieht z. B., daß noch bei $\frac{p_r}{p_\infty} = 2$; $J \sim 10^{25} \cdot 10^{-94} = 10^{-46}$ ist, d. h., daß erst nach $\sim 10^{46}$ Sek. oder $\sim 10^{38}$ Jahren im Mittel pro ccm ein Tröpfchen entstehen könnte. Das ist eine Zeit größer als das angenommene Alter der Erde.

Für $\frac{p_r}{p_\infty} = 3$ ergibt sich die mittlere Bildungszeit noch zu mehreren 1000 Jahren. Zwischen 4- und 5facher Übersättigung liegt der Übergang in die Beobachtbarkeit, und zwar steigt die sekundliche Keimzahl von ~ 1 auf 10^{10}. Eine derartige

Digitized by Google

Steigerung bedeutet praktisch aber eine ziemlich scharfe Grenze für die Beobachtung. Die absolute Lage der „metastabilen Grenze" läßt sich wegen der Unsicherheit des anderen Faktors nicht angeben, aber ihre Bedeutung ist nun völlig klar.

Betrachten wir weiter den Fall, daß wir in dem übersättigten Wasserdampf eine ebene Wand aus irgendeinem anderen Material hätten, von dem wir — um dem allgemeinsten Fall zu haben — zunächst wissen, daß ein Wassertropfen von irgendeiner Größe bei der Berührung zu einer Linse deformiert wird. Dann ist bekanntlich bei Eliminierung der Schwere der Benetzungswinkel α gegeben durch die Bedingung

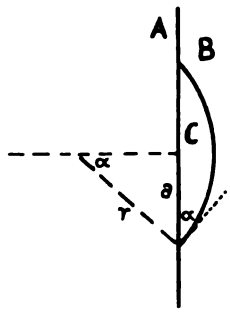


Fig. 3.

$$\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC} \cdot \cos\alpha.$$

α wird gemessen, indem man den Krümmungsradius der Linse r und den Durchmesser 2a des Berührungskreises bestimmt; dann ist $\frac{a}{r} = \sin\alpha$. (Fig. 2.)

Kehren wir zu dem übersättigten Wasserdampf zurück und fragen wir nach der Bildungshäufigkeit einer solchen Linse, so ist r wieder durch die Thomsonsche Formel gegeben. Die Bildungsarbeit W ist wieder $\frac{1}{3}\Sigma o \cdot \sigma$, wobei die verschwindende Oberfläche negativ zu nehmen ist. Das gibt $W = \frac{1}{3}\pi r^2 (2 - 2\cdot\cos\alpha - \sin^2\alpha\cdot\cos\alpha)$. Für 180° geht das in unseren früheren Ausdruck über. Für 90° ist W auf die Hälfte gesunken. Wird der Randwinkel noch kleiner, so sinkt W weiter, um für $\alpha = 0$ zu $W = 0$ zu werden. $\alpha = 0$ heißt: die Wand ist völlig benetzbar, und das Resultat ist, daß eine benetzbare Wand so wirkt wie die Flüssigkeitsoberfläche selbst.

Zur genauen physikalischen Deutung der Bedingung $\alpha = 0$ ist folgende Überlegung notwendig. Wenn man vom ungesättigten Dampf anfangend langsam den Druck über die Sättigung hinaus steigert, so kann entweder die Adsorptionsschicht kontinuierlich zur Flüssigkeitshaut werden, oder aber es muß noch in der Adsorptionsschicht eine „2-dimensionale" Keimbildung erfolgen, damit aus dem expandierten Film ein kondensierter Film wird. Nur der 1. Fall entspricht genau genommen der Aussage $\alpha = 0$. Die im 2. Fall notwendige 2-dimensionale Keimbildungsarbeit ist zwar im allgemeinen verschwindend klein gegenüber einer homogenen Keimbildung bei gleicher Übersättigung.

Während also die homogene Keimbildung im metastabilen Gebiet praktisch nicht vorkommt, kann durch eine Wand die Keimbildung katalytisch beschleunigt werden, und zwar läßt sich das Geschwindigkeitsverhältnis genau angeben durch Messung einer einzigen physikalischen Größe, nämlich α.

Zu berücksichtigen ist allerdings noch, daß der andere Faktor eine Änderung, und zwar wohl eine Verminderung erfährt, entsprechend dem Verhältnis der Molekelzahl in 1 ccm zu der Zahl in 1 cm² der Adsorptionsschicht. Das spielt aber gegenüber dem gewaltigen Einfluß der Änderung von W kaum eine Rolle. Man kann die durch Schwankungen aufzubringende Größe W als die Aktivierungsenergie bezeichnen und sieht ihre Bedeutung für die Katalyse in diesem Fall deutlicher und quantitativer als bei irgendeinem rein chemischen Vorgang.

Die Abscheidung fester Körper erfolgt im Prinzip in der gleichen Weise. Es ist dazu nötig, die spezifischen freien Oberflächenenergien zu wissen. Dann hat man zunächst die Gestalt für das Minimum zu ermitteln, die bei den in Betracht kommenden kleinen Dimensionen im Gegensatz zu großen Kristallen im wesentlichen allein vorkommt. Die Größe des Keimes berechnet sich allgemein nach der Formel

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{\Sigma(\sigma_1 \cdot r_1 \operatorname{cosec} \cdot \varphi_1 - \sigma_0 \cdot r_1 \cot \varphi_1)}{f} \frac{M}{d}.$$

(f ist die Größe einer Fläche mit der spez. freien Oberflächenenergie σ_0; $r_1 \ldots$ sind die Längen der Begrenzungskanten, $\varphi_1 \ldots$ die zugehörigen Flächenwinkel und $\sigma_1 \ldots$ die spez. freien Oberflächenenergien der zugehörigen Begrenzungsflächen).

Speziell für Würfel geht dies über in

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{4\sigma}{r} \cdot \frac{M}{d}.$$

W ist dann $\frac{1}{3}\Sigma\sigma o$; wobei über die ganze Kristalloberfläche zu summieren ist. Im Prinzip ist auch die Größe W für einen auf einer kristallinen Unterlage zu bildenden fremden Kristallkeim angebbar. Leider ist unsere Kenntnis über die freie Oberflächenenergie der Kristalle und auch der Grenzflächenenergie zweier Kristalle auf die elektrostatische Berechnung an Ionenkristallen beschränkt, die auch nur Gültigkeit für den absoluten Nullpunkt besitzt. Die Grenzflächenenergie ist im allgemeinen — d. h. bei Verschiedenheit der Gitterkonstanten — noch besonders stark größenabhängig. So kann das Ganze nur zur Orientierung dienen. Ein äußerliches Kennzeichen für die Keimbildungskatalyse von Kristallen an kristallinen Oberflächen gibt oft die Beobachtung einer Vorzugsrichtung beim Anwachsen neuer Kristalle; denn die Grenzflächenenergie hat ein ausgesprochenes Minimum, wenn ähnliche Gitter in richtiger Achsenorientierung der Kristalle zueinander liegen. Ein schönes Beispiel ist die Keimbildungserleichterung beim Natronsalpeter durch Kalkspat. Die Gitter sind fast gleich und nur die Ionenladungen sind verschieden, so daß Mischkristallbildung nicht vorkommt. Trotzdem hebt Kalkspat die Übersättigung schon in Gebieten auf, in denen die reine Lösung tagelang haltbar ist. Allgemein beobachtet man hierher gehörige Keimbildungskatalysen bevorzugt an Bruch-

Digitized by Google

stellen, Kanten und Ecken von Kristallen, also an Stellen ursprünglich hoher Oberflächenenergie (die in $\Sigma\sigma \cdot o$ als Subtrahent auftritt). Die leichtere Verschieblichkeit der Gitterbausteine an diesen Stellen bedingt kleine Werte der neuen Grenzflächenenergie (die in $\Sigma\sigma \cdot o$ positiv auftritt).

Völlige Gittergleichheit entspricht annähernd dem Fall völliger Benetzbarkeit, und dann erreicht die Katalyse ihren höchsten Wert, nämlich die Abscheidungsgeschwindigkeit an der Phase selbst. Die Keimbildungsarbeit wird aber bei Kristallen nie $W = o$, sondern es bleibt wenigstens auf den natürlichen Wachstumsflächen stets die 2-dimensionale Keimbildungsarbeit, die zur Anlage einer neuen Gitterebene erforderlich ist, übrig, die die Geschwindigkeit der Abscheidung in für die verschiedenen Richtungen charakteristischer Weise bestimmt (Theorie des Kristallwachstums[1]). Schließlich sei noch bemerkt, daß die Keimbildungsarbeit stets den Wert $W = \frac{1}{3}\Sigma\sigma o$ besitzt, ohne einschränkende Voraussetzung über die Natur der Phase, in der er entsteht.

Bezüglich der Keimwirkung gehen wir gleich über zu den Fällen, bei denen die Abscheidung einer neuen Phase mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist. Bei derartigen Reaktionen beobachtet man fast generell eine katalytische Wirkung des neuen Stoffes in neuer Phase auf den Fortgang der Reaktion. Anschließend an die älteste bekannt gewordene Beobachtung von Faraday über die Beschleunigung der Verwitterung des Glaubersalzes durch das wasserfreie Salz sind eine ganze Reihe solcher Katalysen mitgeteilt worden, von denen die älteren, z. B. von Lescœur in dem Ostwaldschen Lehrbuch Erwähnung und eingehende Besprechungen finden.

Neuere Arbeiten sind:

$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2SO_3 + S$ [2]),
$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ [3]),
Zerfall von PH_3 und AsH_3 [1]),
Zerfall von SH_2 und SeH_2 [2]),
Zerfall von SbH_3 [3]),
$2\,Ag_2O = 4\,Ag + O_2$ [4]),
Zerfall von $AgMnO_4$ [5]),
$CuO + H_2 = Cu + H_2O$ und $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ [6]),
$CuO + CO = Cu + CO_2$ [7]).
Kristallwasserverlust von $CuSO_4\,5\,H_2O$ und $BaCl_2\,2\,HO$ [8]).
Zersetzung der Carbonate von Cd, Mg, Pb, Ag, Fe, Co, Zn, Hg [9]),
$Ag_2C_2O_4 = 2\,Ag + 2\,CO_2$ [10]),
$6\,Li + N_2 = 2\,Li_3N$ [11]),
$3\,Ca + N_2 = Ca_3N_2$ [12]),
$Hg + J_2 + HgJ_2$ [13]),
$3\,Fe + CH_4 = Fe_3C + 2\,H_2$ [14]),
$CuSO_4,\ 5\,NH_3 = CuSO_3 + 5\,NH_3$ [15]).

W. Ostwald vertritt den Standpunkt, bezüglich der ihm vorliegenden Beispiele, einschließlich des wohlbekannten Entwicklungsvorganges der photographischen Platte, daß diese Art der Katalyse eine Keimwirkung ist und in völliger Analogie zu den Auslösungserscheinungen steht, die ohne eigentlich chemischen Vorgang vor sich gehen. Solange die neue Phase abwesend ist, kann die Konzentration der entstehenden Molekeln in irgendeiner der vorhandenen Phasen (wobei auch Capillar-

[1]) Zusatz bei der Korrektur:
Seit 1923 vertritt Vf. (Ztschr. physikal. Chem. **102**, 270) die Ansicht, daß das Kristallwachstum in Bildung und Auswachsen 2-dimensionaler Keime auf den natürlichen Wachstumsflächen besteht. Später (V. u. Weber, Zeitschr. physikal. Chem. **119**, 298; Brandes, **126**, 196) wurde für den Grenzfall minimaler Übersättigung die weitere Annahme gemacht, daß die Häufigkeit der 2-dimensionalen Keimbildung allein geschwindigkeitsbestimmend ist, und daß demnach das Verhältnis der Keimbildungsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten angibt. Vf. hofft, daß die vorstehende Darstellung der Keimbildung auch gelegentlich auftauchende irrtümliche Auffassungen jener Theorie (vgl. Kossel, „Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum" in Falkenhagen: Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1929) beseitigen hilft. Der Ansatz für die Keimbildungshäufigkeit ist unumgänglich, kann höchstens in anderer Darstellungsform — indem man die Molekülaufnahme- und Abgabewahrscheinlichkeit statt durch die freie Randspannung durch Energie und Schwingungszahl ausdrückt — gebracht werden und ist gerade das, was den jüngeren rein molekularenergetischen Modellüberlegungen (Kossel l. c.; Stransky, Ztschr. physikal. Chem. **136**, 259 (1928)) zu einer Wachstumstheorie fehlt.

[1]) G. Foussereau, Ann. Chim. Phys. **6**, 15, 533 (1888) und C. K. Jablczynski und Warszawska-Rytel, Bull. Soc. Chim. de France [4] **39**, 409.

[2]) H. Lescœur, Ann. Chim. Phys. **6**, 25, 430 (1892).

[1]) C. Cohen, Ztschr. physikal. Chem. **25**, 483 (1898) und A. Stock, E. Echeandia und R. Voigt, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 1319 (1908).

[2]) M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **29**, 315 u. 429 (1899).

[3]) A. Stock und O. Guttmann, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 901 (1904); M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **49**, 41 (1904); A. Stock, G. Gomolka und H. Heynemann, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 532 (1907); A. Stock und M. Bodenstein, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 570 (1907); A. Stock, E. Echeandia und P. R. Voigt, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 1309 (1908).

[4]) G. N. Lewis, Ztschr. physikal. Chem. **52**, 310 (1905).

[5]) A. Sieverts und H. Theberath, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 463 (1922).

[6]) R. N. Pease und H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2179 (1921) und **44**, 1637 (1922); A. T. Larson u. F. E. Shmith, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 346 (1925); J. Okayama, Ztschr. Elektrochem. **34**, 294 (1928).

[7]) R. A. Jones u. H. S. Taylor, Journ. Phys. Chem. **27**, 623 (1923).

[8]) E. M. Crowther und J. R. H. Coutts, Proc. Roy. Soc. A. **106**, 215 (1924).

[9]) Centnerszwer und Andrussow, Ztschr. physikal. Chem. **111**, 79 (1924); M. Centerszwer u. A. Awerbueh, Ztschr. physikal. Chem. **123**, 127 (1926); M. Centnerszwer u. B. Bružs, Ztschr. physikal. Chem. **115**, 365 (1925); **119**, 405 (1926); **123**, 111 (1926); Journ. Phys. Chem. **29**, 733 (1925); B. Bružs, Journ. Phys. Chem. **30**, 680 (1925).

[10]) J. Y. Macdonald und C. N. Hinshelwood, Journ. Chem. Soc. **127**, 2764 (1925).

[11]) W. Frankenburger, Ztschr. Elektrochem. **32**, 481 (1926),

[12]) A. v. Antropoff und E. Germann, Ztschr. physikal. Chem. **137**, 209 (1928).

[13]) G. Adhikari und J. Felman, Ztschr. physikal. Chem. **131**, 347 (1927).

[14]) Schenk, Ztschr. anorg. Chem. **164**, 160 (1927).

[15]) A. Predwoditelew und A. Witt, Ztschr. physikal. Chem. **132**, 47 (1928).

Digitized by Google

schichten als Phasen angesehen werden können), größer werden als dem Sättigungszustand entspricht. Nur wenn ein Teil der neuen Phase vorhanden ist, wird die Umwandlung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes stattfinden. Die Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Keimwirkung liegt auch darin, daß der Vorgang örtlich beschränkt ist. Man sieht dies an der Entstehung der Verwitterungsfiguren oder der Ätz- und Brennfiguren.

„Daß überhaupt solche Formen entstehen, kann nur begriffen werden, wenn man annimmt, daß die Verwitterung nur an solchen Stellen eintreten kann, wo Hydrat und Anhydrit aneinandergrenzen, da nur hier die Bedingungen des bestimmten Zersetzungsdruckes die Koexistenz der beiden festen Phasen gegeben ist. Der homogen gebliebene Teil des Kristalls hat auf diesen Wert ebenso wenig Einfluß, wie der vollständig verwitterte. Wo aber die kleinste Spur Anhydrit in Berührung mit dem Hydrat vorhanden ist, ist die Gleichgewichtsbedingung durch einen bestimmten Dampfdruck gegeben; und ist die vorhandene Konzentration des Wasserdampfes in der Luft zu klein, so muß die Reaktion eintreten, die die Herstellung der Gleichgewichtskonzentration bewirkt, d. h. die Verwitterung.“ (W. Ostwald.)

Hier ist zum erstenmal mit Deutlichkeit ausgesprochen, daß die Gleichgewichtseinstellung nur an der Dreiphasengrenze in solchen Fällen geschieht. Man hat in der Folgezeit offenbar ohne Kenntnis dieses Ostwaldschen Gedankens viel über den eigenartigen Widerspruch geschrieben, der bei der Behandlung eines derartigen heterogenen Gleichgewichts wie z. B. $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ auftritt, wenn man versucht, ähnliche Überlegungen darauf anzuwenden, wie man sie bei dem Gleichgewicht Flüssigkeit/Dampf macht. Wenn man nämlich in unbefangener Weise eine Bedingung für die Gleichheit der einfallenden und austretenden CO_2-Molekeln ansetzt, so erhält man eine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von dem Verhältnis der Oberflächen der beiden festen Phasen, die im krassen Widerspruch zur Thermodynamik steht. Erst Langmuir[1]) schloß 1916, daß zur Beseitigung dieses Widerspruchs die Annahme unumgänglich sei, daß die Reaktion nur an der Dreiphasengrenze vor sich gehe.

Bevor wir von unserem Standpunkt hierzu Stellung nehmen, wollen wir bemerken, daß die neueren Forscher bei der Deutung der katalytischen Wirkung der neuen Phase vielfach von der generellen Erklärung Ostwalds abgewichen sind, vielmehr zu der Annahme geführt wurden, daß die neue Phase direkt den chemischen Vorgang katalysiert. Der Unterschied in den Auffassungen wird durch folgendes schematische Beispiel deutlich: Es sei eine Reaktion gegeben

$$1. \quad A + B = C + D,$$
$$2. \quad (nC) = (nC)'.$$

(2. mag symbolisch andeuten, daß die Moleküle C sich zu einer neuen Phase ordnen sollen.) Nach der Ostwaldschen Auffassung ist der Vorgang 2. der zunächst gehemmte. Das ist richtig, wenn die Reaktion 1. nur zu solchen Konzentrationen von C in irgendeiner Phase führt, die im metastabilen Gebiete liegt oder, wie wir deutlicher sagen wollen, in einem Gebiete liegt, in dem die Keimbildungsgeschwindigkeit noch sehr klein ist. Mit Annäherung an den Sättigungspunkt muß die Keimbildungsgeschwindigkeit unter allen Umständen, wenn auch der chemische Vorgang ein noch so langsamer ist, stets ausschlaggebend sein, weil sie nach dem vorausgehenden gegen null geht. Daher ist beim Gleichgewicht etwa CO_2 über dem Bodenkörper CaO und $CaCO_3$ eine merkliche Austauschreaktion unmöglich, außer an den Berührungsstellen der beiden festen Phasen. Zum Beweis der Ostwald-Langmuirschen Auffassung.

Liegt im Gegensatz dazu das chemische Gleichgewicht der Reaktion 1. ganz auf der rechten Seite, so erreicht die Konzentration von C in irgendeiner Phase stets solchen Wert, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr groß wird und kein Hemmnis bildet. Findet man in solchen Fällen eine Katalyse der neuen Phase, so handelt es sich um eine molekulare Katalyse. Es seien einige Beispiele herausgegriffen: Lewis hält bei der von ihm untersuchten Reaktion $2\,Ag_2O = Ag + O_2$ die Deutung der Silberkatalyse als Keimbildung für nicht möglich. Der Gleichgewichtsdruck bei 300^0 beträgt rund 20 at. Nehmen wir an, wir hätten einen äußeren Druck von 1 mm, dann würde bei Abwesenheit von festem Silber der Dampfdruck des Silbers bei ungehemmt verlaufender Reaktion 1. ansteigen auf $p_r = p_\infty \cdot \sqrt[4]{15200}$ also zu ~ 11facher Übersättigung führen. Setzt man den ursprünglichen Sauerstoffdruck null, so erhält man bei der Reaktion den der Äquivalenz entsprechenden Silberdruck. Das führt zu etwa 10^4 bis 10^5facher Übersättigung. Die Frage ist nun: bewegen wir uns hier noch im metastabilen Gebiet oder nicht? Nimmt man die Grenze des metastabilen Gebiets bei Wasser vorsichtigerweise mit 4facher Übersättigung an und rechnet gemäß $W = \dfrac{16\pi\sigma^3 \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^2}{3\left(RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}\right)^2}$ aus, wie groß der Wert $\frac{p_r}{p_\infty}$ für Silber ist, damit W den gleichen Wert besitzt, so erhält man, wenn man die Oberflächenspannung des festen Silbers gleich der des flüssigen Silbers mit rund 700 annimmt, also 10mal so groß wie die des Wassers, als Grenze der Metastabilität

$$\frac{p_r}{p_\infty} \sim 10^4.$$

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 2265 (1916).

Digitized by Google

Demnach befinden wir uns bei den Versuchen von Lewis wohl noch im metastabilen Gebiet, vorausgesetzt, daß keine Keimbildungskatalysatoren vorhanden sind, und der Auffassung, als Keimwirkungskatalyse steht nichts im Wege. Lewis führt noch als Argument für die Ablehnung der Keimwirkungskatalyse den Befund ins Feld, daß Platin und Mangan-Superoxyd ebenso katalytisch wirken wie das Silber. Über die MnO_2-Wirkung läßt sich nichts sagen. Dagegen wirkt Platin sicher als Keimbildungskatalysator auf die Abscheidung des Silbers, also etwa wie eine mehr oder weniger benetzbare Wand auf die Flüssigkeitsabscheidung, so daß hierin kein Argument gegen die Ostwaldsche Auffassung spricht.

Ich selbst habe vor mehreren Jahren geglaubt, daß die von Ostwald und Schaum vertretene Auffassung der photographischen Entwicklung als Keimwirkungskatalyse zu widerlegen sei auf Grund der Tatsache, daß die aus den von Bredig gemessenen Reduktionspotentialen der Entwicklerlösungen berechnete Übersättigung des Silbers 10^6 bis 10^7fach wird. Das ist nach der jetzigen Kenntnis nicht aufrecht zu erhalten. Denn bei Zimmertemperatur erscheint eine $\sim 10^6$fache Übersättigung als metastabil rechnerisch möglich. Trotzdem glaube ich aber aus anderen Gründen, die mit meinem heutigen Thema nichts zu tun haben, daß der Vorgang sich tatsächlich nicht so abspielt, sondern daß das feste Silber die Wirksamkeit des Reduktionsmittels, also den chemischen Vorgang, begünstigt. Wie denn allgemein aus der berechneten Möglichkeit der Keimwirkungskatalyse nicht geschlossen werden darf, daß eine molekulare Katalyse nicht vorhanden ist. Vielmehr ist sehr wahrscheinlich stets mit einer molekularen Katalyse zu rechnen, weil die Aktivierungswärme durch die Molekularkräfte der neuen Phase herabgesetzt werden wird.

Schließlich noch das interessante von Pease und Taylor bearbeitete Beispiel

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Die Reaktion führt zu etwa 10^{14} bis 10^{15}facher Übersättigung des Kupfers. Man wird die Annahme einer eigentlichen Keimwirkungskatalyse abzulehnen und hier in Übereinstimmung mit den Autoren eine höhere Aktivität des dem Kupfer angrenzenden Kupferoxyds anzunehmen geneigt sein. Aber eine Tatsache deutet doch auf Keimwirkungskatalyse hin. Die Forscher haben nämlich festgestellt, daß Wasser, obgleich es den Fortgang der Reaktion bei Anwesenheit von Kupfer gar nicht beeinflußt, die erste Bildung von Kupferkeimen äußerst verzögert. Das ist nun gerade das, was man für die Keimbildung zu erwarten hätte; denn der Kupferdampfdruck ist bei Abwesenheit von Keimen umgekehrt proportional dem Wasserdampfdruck, so daß eine Verminderung des Wasserdampfdrucks die Keimbildungsgeschwindigkeit außerordentlich steigern müßte. Die Erklärung ließe sich prüfen; denn es müßte die Wasserdampfgrenze, bei der die Keimbildung verhindert wird, verschoben werden durch Änderung des Wasserstoffdruckes, und zwar müßte strenge Proportionalität bestehen. Bei molekularer Analyse dürfte überhaupt keine „metastabile Grenze" in die Erscheinung treten, sondern weitgehende Unabhängigkeit vom Wasserdampfdruck sich zeigen, solange die Reaktion praktisch einseitig verläuft. Es soll nochmals ausdrücklich betont werden, daß speziell bei den letzten Beispielen die Berechtigung der Annahme einer Keimbildungsverzögerung außerordentlich fraglich ist. Aber selbst dann scheint die Betrachtungsweise nicht wertlos, weil sie doch unter Umständen neue Richtlinien für die experimentelle Arbeit geben kann.

Diskussion s. S. 567.

Herr M. Polanyi-Berlin-Dahlem:

BETRACHTUNGEN ÜBER DEN AKTIVIERUNGSVORGANG AN GRENZFLÄCHEN.

Es gibt vielleicht mehrere grundsätzlich verschiedene Wege, auf denen eine feste Grenzfläche katalytisch wirken kann. Es mag daher fragwürdig erscheinen, ob es sich lohnt, einen der möglichen Mechanismen eingehend zu erörtern. Dennoch will ich es tun, weil wir unsere Gedanken auf diesem Gebiete nur klären können, indem wir versuchen, einzelne Modelle der Katalyse durchzuarbeiten. Eine solche Erörterung erscheint um so mehr ein Gebot der Zeit, als die neuen Erkenntnisse der Quantenmechanik über das Wesen der chemischen Umsetzung den Kreis der zulässigen Betrachtungen einschränken und diesen damit ein vertieftes festeres Fundament geben.

Der Kernpunkt der Auffassung, die ich vertreten werde, ist nicht neu. Er ist bereits vor mehreren Jahren in primitiverer Form entwickelt worden: Die Wirksamkeit des Kontaktes soll in seiner dissoziierenden Kraft erblickt werden, die er vermöge der energetisch bevorzugten Adsorption freier Atome ausübt. Diese dissoziierende Kraft soll es sein, die die Aktivierung der reagierenden Moleküle ganz oder zum Teil bewirkt und damit die Häufigkeit des reaktionsfähigen Zustandes erhöht[1]).

Reaktionsträgheit und Aktivierungswärme.

Eine Betrachtung der Katalyse muß von der Tatsache der chemischen Trägheit ausgehen. Diese ist seit Arrhenius verknüpft mit dem als Aktivierungswärme bekannten Energiebedarf der Reaktion. Dieser Energiebedarf äußert sich in einem

[1]) M. Polanyi, Ztschr. Elektrochem. 27, 143 (1921). Siehe auch die Neufassung in dem Bericht vom G. M. Schwab, Erg. d. exakt. Naturw. 7, 276 (1928), die die ursprüngliche Auffassung etwas erweitert.

Digitized by Google

exponentiell von der Temperatur abhängigen Erfolgsfaktor $e^{-\frac{Q}{RT}}$, der die Häufigkeit dafür angibt, daß bei irgendeiner Reaktionsgelegenheit (Zusammenstoß zweier Moleküle oder Energieschwankung im Innern eines Moleküls[1])) zufällig die zum Eintritt der Reaktion nötige Energiehäufung vom Betrage der Aktivierungswärme Q vorhanden ist.

Kennzeichnend für das Vorhandensein einer Reaktionsträgheit ist das Auftreten eines den Erfolg der Reaktionsgelegenheiten einschränkenden Faktors eigentlich nur dann, wenn er sich in der exothermen Reaktionsrichtung bemerkbar macht. Für den Verlauf in der endothermen Richtung ist ja die Notwendigkeit einer Energiezufuhr vom Mindestbetrage der Wärmetönung (W) und damit eines Erfolgsfaktors von mindestens $e^{-\frac{W}{RT}}$ in jedem Falle, wie immer auch der Reaktionsmechanismus geartet sein mag, bereits von vornherein gegeben. Also ist eine trägheitslose Reaktion dadurch charakterisiert, daß sie in der exothermen Richtung (in der sie bei jeder Reaktionsgelegenheit erfolgt) die Aktivierungswärme Null und in der endothermen Richtung die Aktivierungswärme W hat. Andererseits hat eine träge Reaktion, die in der exothermen Richtung eine Aktivierungswärme Q' hat, in der endothermen Richtung die Aktivierungswärme $Q' + W$, woraus sich Q' als das eigentliche Kennzeichen der Reaktionsträgheit ergibt.

Dies ist die Größe, die uns in Wirklichkeit interessiert, und diese ist es daher, die in der Folge als „eigentliche Aktivierungswärme" betrachtet werden soll.

Die Aktivierungsarbeit.

Die eigentliche Aktivierungsarbeit ist stets aufgefaßt worden als der Energiebedarf, der zur Schaffung eines (aktivierten) Zwischenzustandes mit gehobener potentieller Energie notwendig ist. Von diesem aktivierten Zustande aus soll die Reaktion — wie ein Stein, der über einen Berg gehoben worden ist —, selbsttätig abrollen unter Freigabe der Arbeit, die zur Erklimmung des erhöhten Potentials aufgewendet wurde. Die quantenmechanische Theorie, die von Herrn London stammt, bestätigt diese Anschauung und gibt ihr eine quantitative Fassung, indem sie die Kräfte berechnet, die bei der Überführung der Moleküle aus dem Ausgangszustand in den Endzustand auftreten.

Das Ergebnis dieser Rechnung, das Herr London uns mitgeteilt hat, läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Reaktionen, bei denen freie Atome gebunden oder abgespalten werden, ohne nennenswerte Trägheit ablaufen[2]). Demnach sind praktisch trägheitslos die Reaktionstypen

$$AB \rightleftarrows A + B \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

$$A + BC \rightleftarrows AB + C \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

$$AB + CD \rightleftarrows A + BC + D. \quad \ldots\ldots (3)$$

Dagegen tritt nach dieser Theorie stets eine beträchtliche Reaktionsträgheit auf, wenn sich abgesättigte Moleküle miteinander umsetzen, wie bei den Reaktionen vom Typus

$$AB + CD \rightleftarrows AC + BD. \quad \ldots\ldots (4)$$

Unsere Aufgabe ist es nun, zu zeigen, wie bei einer Umsetzung von diesem Typus, den wir als Repräsentanten der mit Trägheit behafteten Reaktionen im allgemeinen betrachten wollen, das Hinzutreten einer Kontaktsubstanz die Trägheit herabsetzen kann. Wir betrachten hierzu zunächst nochmals die Ursachen der Reaktionsträgheit und den Weg, auf dem ihre Überwindung durch die Aktivierungsarbeit erfolgt.

Der Fall einer reaktionsträgen Umsetzung vom Typus 4, den wir wählen wollen, sei dadurch vereinfacht, daß wir von der chemischen Verschiedenheit der Atome abstrahieren, indem wir den Austausch der Atome zwischen 2 Molekülen mit gleichen Atomen betrachten. Wir unterscheiden diese nur durch die Nummern I, II, III, IV. Denken wir uns z. B. zwei Sauerstoffmoleküle, die sich nach dem Schema

$$O_I O_{II} + O_{III} O_{IV} \rightleftarrows O_I O_{III} + O_{II} O_{IV}$$

umsetzen, so können wir die Ruhelage der Atome im Anfangs- und Endzustand gemäß Fig. 1 an-

---

[1]) Über die letztere Möglichkeit siehe Polanyi und Wigner, Ztschr. phys. Chem. Abt. A, Haber-Band (1928).

[2]) Der trägheitslose Verlauf von Reaktionen vom Typus 1 gilt streng genommen (s. Vortrag London) nur für Spaltungen einwertiger Bindungen. Ein experimenteller Beweis dafür, daß hier die Zuführung der Wärmetönung in Form von Schwingungsenergie zur Bewirkung der Dissoziation ausreicht, liegt in der Franckschen Beziehung zwischen Bandenkonvergenzstelle und Dissoziationswärme (vgl. z. B. H. Sponer, Ztschr. Elektrochem. **34**, 183 (1928)).

Über den Verlauf von Reaktionen vom Typus 2 liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Das erste Beispiel einer solchen Reaktion fanden Christiansen, Herzfeld und der Verfasser (1919) bei ihrer Deutung der von M. Bodenstein gemessenen BrH-Bildung. Eine Reihe weiterer Fälle sind in den vom Verfasser gemeinsam mit H. Beutler, St. v. Bogdandy, G. Schay u. H. Ootuka ausgeführten Arbeiten über hochverdünnte Flammen (Ztschr. phys. Chem. Abtlg. B, S. 3ff. (1928)) festgestellt worden. Während die Reaktionen vom Typus 1 und 2 schon vor längerer Zeit vermutungsweise den Reaktionen gesättigter Moleküle (Typus 4) gegenübergestellt worden sind (zuerst von K. F. Herzfeld, Ann. Phys. **59**, 635 (1919)), wurde die Reaktion vom Typus 3 erst neuerdings vom Verfasser (vgl. Chem. Ztg. **53**, 391 (1929)) dem Typus 1 und 2 hinzugesellt. Maßgebend war dabei die theoretische Analogie zum Typus 2 und vom experimentellen Standpunkte aus die sehr verbreitete Erfahrung, daß bei Reaktionen zwischen gesättigten Molekülen freie Atome oder Radikale abgespalten werden, die Anlaß zur Ausbildung von Kettenreaktionen geben. Eine Übersicht über dieses Gebiet gibt M. Bodenstein, Preuß. akadem. Berichte XXIX, 1928. Einige weitere Fälle (As, P und Cl_2, sowie CH_4 und Cl_2 sind gefunden worden von H. v. Hartel und M. Polanyi, Trans. Farad. Soc. **24**, 606 (1928)).

Digitized by Google

geben. (Der Abstand der Atome in den Einzelmolekülen ist aus dem Trägheitsmoment, der Abstand nebeneinander ruhender Moleküle ist aus der Dichte des festen Sauerstoffs bekannt). Die Widerstände, die man zu bewältigen hat, um die Atome aus der Situation a in die Situation b hinüberzuschieben, fallen ins Auge. Zur Dehnung der Ausgangsmoleküle, sowie zum Zusammenrücken der Atome, die ursprünglich fremden Molekülen angehören, sind Zug- und Druck-Kräfte zu überwinden; die Arbeit, die hierzu aufgewandt werden muß, ist die Aktivierungsarbeit.

Die Aktivierungsarbeit kann demnach zum Teil oder ganz vorgeleistet werden durch eine Einwirkung, die eine Dehnung der Ausgangsmoleküle bewirkt, wodurch der thermische Energiebedarf, die Aktivierungswärme, eine entsprechende Verringerung erfährt. Sie würde völlig aufgehoben werden, wenn die Vorleistung so weit ginge, die Ungleichheit der Atomabstände gänzlich zu beseitigen.

Hiernach spitzt sich unsere Grundfrage darauf zu, wie weit die Oberflächenkräfte einer festen Wand diese Art Aktivierungsarbeit zu leisten vermögen, und ob hierdurch eine katalytische Wirkung zustande kommen kann. Ehe wir jedoch eine Beantwortung dieser Frage versuchen, ist noch über die Natur der Oberflächenkräfte, die hier eine Rolle spielen mögen, und insbesondere über die Erscheinung der Atomadsorption einiges zu sagen.

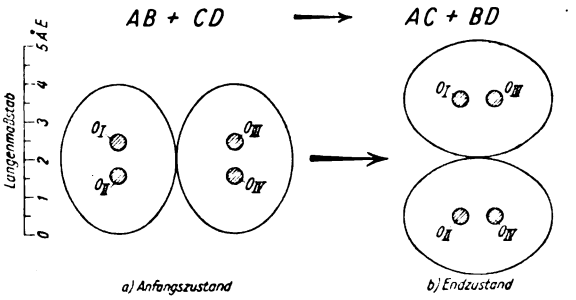
Atomadsorption.

Die bevorzugte Adsorption freier Atome ist in einigen Fällen direkt nachgewiesen worden. Langmuir[1]) fand, daß Glaswände atomaren Wasserstoff binden. Das gleiche beobachtete Bonhöffer für atomares Jod[2]).

Indirekt zeigt sich die bevorzugte Atomadsorption (bei Anwendung größerer Mengen atomaren Gases) in der rekombinierenden Kraft der Wand. Würden die Atome nämlich alsbald reemittiert, so würden sie sich an der Wand nur sehr selten treffen, und eine Vereinigung zu Molekülen wäre nicht bemerkbar. Wenn also eine Wand die Wiedervereinigung freier Atome fördert, so ist das ein Zeichen dafür, daß die Atome an dieser eine erhebliche Verweilzeit besitzen[3]). Es ist daher einleuchtend, daß die Rekombinierungsgeschwindigkeit ein Maß für die Verweilzeit abgibt, und man aus dieser dann weiter nach den bekannten Zusammenhängen zu einer Abschätzung des Adsorptionspotentials der Atome gelangen kann.

So bieten denn auch die Versuche von Wood[4]), Bonhöffer[5]) und Langmuir[6]) über die katalytische Wirkung verschiedener Wände auf

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915).
[2]) Ztschr. phys. Chem. **132**, 235 (1928).
[3]) Auf diesen Punkt weist bereits hin K. F. Bonhöffer, Ztschr. phys. Chem. **113**, 199 (1924).
[4]) Proc. Roy. Soc. Acad. **97**, 455 (1920).
[5]) Ztschr. phys. Chem. **113**, 199 (1924).
[6]) Gen. Electr. Rev. **29**, 153 (1926).



Schema eines Atomaustausches zwischen zwei Sauerstoffmolekülen nach dem Schema

$$O_I\,O_{II} + O_{III}\,O_{IV} \rightarrow O_I\,O_{III} + O_{II}\,O_{IV}.$$

Sowohl Ausgangs- wie Endzustand sind Gleichgewichtslagen. Zum Hinüberrücken der Atome aus Lage a) in Lage b) sind Anziehungskräfte zwischen O_I und O_{II}, sowie zwischen O_{III} und O_{IV}, und Abstoßkräfte zwischen O_I und O_{III}, sowie zwischen O_{II} und O_{IV} zu überwinden. Diese Arbeit ist von der Aktivierungsenergie zu leisten. Fig. 1.

die Vereinigung von H-Atomen zu H_2-Molekülen Anhaltspunkte für die Abschätzung des Adsorptionspotentials der H-Atome an diesen Wänden. Die Rechnung (deren Grundzüge in einem Anhang erläutert werden) ergibt, daß das Adsorptionspotential von Wasserstoffatomen zwar an feuchtem Glas nur einen geringen Wert hat, der zwischen 1500 und 4000 cal gelegen sein dürfte, daß es aber an trockenem Glas oder Quarz schon wesentlich größer als 5000 cal sein muß. Für Metalle (die uns wegen ihrer katalytischen hydrierenden und dehydrierenden Wirkung hier besonders interessieren) ist das Adsorptionspotential auf 40000 cal zu schätzen.

Stellt man im letzteren Falle die Summe der Adsorptionspotentiale zweier H-Atome mit etwa 80000 cal dem Adsorptionspotential von H_2 gegenüber, das etwa 5000 cal betragen mag, so sieht man, daß die Kräfte, mit denen Wasserstoffatome an Metallwänden haften, zum überwiegenden Teil verschwinden, wenn die Atome zu Molekülen zusammentreten. Eine solche Absättigung kann im Sinne der quantenmechanischen Deutung der atomaren Kräfte nur so verstanden werden, daß die Atomadsorption eine Wirkung der Resonanzkräfte, also eine Valenzbetätigung ist.

Eine Bestätigung dieser Schlußfolgerung erblicken wir in dem von P. Harteck[1]) gefundenen niedrigen Wert des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung von atomarem Wasserstoff, aus dem sich eine Sutherland-Konstante ergibt, die nicht größer ist, als die des molekularen Wasserstoffs. Die großen Kräfte, die von den H-Atomen ausgehen, tragen also nicht den Charakter von van der Waalsschen Kräften, sondern beruhen lediglich auf Resonanzwirkung, die zufolge ihrer viel kürzeren Reichweite keinen Einfluß auf die Weglänge und auf die mit dieser verbundene

[1]) Ztschr. phys. Chem. A, **139** (1928).

Digitized by Google

innere Reibung ausübt. Der bevorzugten Adsorption von freien Atomen wird man somit den Charakter einer Valenzbetätigung zuzuschreiben haben[1]).

Es ist bemerkenswert, daß eine solche Valenzbetätigung und die aus ihr hervorgehende Oberflächenverbindung durch die quantenmechanische Valenztheorie eine neue präzise Fassung erhält. Nicht mehr muß als Mangel empfunden werden, daß diese Verbindungen stöchiometrisch und phasentheoretisch unbestimmt sind. Ein disponibles Elektron der festen Phase mit einem Elektron des Atoms symmetrisch gekoppelt, kennzeichnet völlig den Tatbestand einer Valenzbindung. Stets wird man demnach die Entstehung von Oberflächenverbindungen dort erwarten, wo durch das Vorhandensein chemisch bekannter Verbindungen von Gasen mit festen Körpern die Möglichkeit einer Valenzbetätigung zwischen diesen dargetan ist.

Man beachte, daß der Existenzbereich einer Oberflächenverbindung keineswegs, wie der einer festen Phase, durch eine bestimmte Gleichgewichtsdruckkurve begrenzt ist. Grundsätzlich können hier, wie auch sonst bei der Absorption, steigende Temperatur und fallender Druck nur bewirken, daß der mit der Verbindung bedeckte Oberflächenanteil herabgesetzt wird. Oxyde, Nitride, Hydride usw. dürften demnach stets über ihren normalen Existenzbereich hinaus als Oberflächenverbindung beständig sein.

Katalyse durch Bildung von Oberflächenverbindungen.

Wenn die Moleküle AB und CD mit dem Kontakt K Verbindungen eingehen vom Typus

$$K\langle^{A}_{B} \qquad K\langle^{C}_{D},$$

so ist hierdurch jene (durch die Valenzkräfte A—B und C—D verursachte) bevorzugte Nähe von A zu B und C zu D (die wir durch die Fig. 1a schematisch gekennzeichnet haben) aufgehoben, und damit jene Ursache der chemischen Trägheit, die der Reaktion

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

im Gasraume entgegenstand, beseitigt worden.

Damit ist jedoch noch nicht gesagt, daß die Reaktion auf dem Weg über die Oberflächenverbindung schneller abläuft, als im Gasraume. Denn erstens muß hierzu als Vorbedingung erfüllt sein, daß die Bindung der Gase AB und CD an den Kontakt ohne Hemmung eintrete, und ferner muß sich erweisen, daß die vier Bindungen K—A, K—B, K—C, K—D ein geringeres Hemmnis für die Umsetzung bilden als die beiden ursprünglichen Bindungen A—B und C—D, an deren Stelle sie getreten sind.

Diese zwei „Nebenbedingungen" (glatte Vereinigung der Gase mit dem Kontakt und glatte Ablösung der Reaktionsprodukte) sind gleichartige Prozesse, nur in entgegengesetzten Richtungen betrachtet, und können daher gemeinsam erörtert werden.

Eine theoretische Beurteilung einer Reaktion von der Form

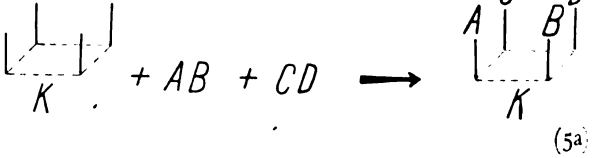
$$K + AB \rightarrow K\langle^{A}_{B} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

kann sich auf die Analogie zur Reaktion vom Typus 3 stützen, die wir hier mit abgeänderten Atomsymbolen anschreiben

$$\alpha + AB + \beta \rightleftarrows \alpha A + B\beta. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Setzt man die freien Valenzen von K in ihrer Wirkung jener von freien Atomen α und β gleich, so führen die gleichen Überlegungen der Quantenmechanik, die für eine Reaktion vom Typus 3 das Zurücktreten der Reaktionsträgheit ergeben, auch für die Reaktion (5) zum gleichen Ergebnis. An Stelle von freien Atomen α und β üben hier nämlich die freien Valenzen eine Influenzwirkung auf die Bindung des Moleküls AB aus, die zur Dehnung dieses Moleküls und schließlich zum Übergang in den Endzustand $K\langle^{A}_{B}$ führt, ohne daß hierbei eine nennenswerte Aktivierungsarbeit zu leisten wäre.

Die Katalyse durch Bildung von Oberflächenverbindungen läßt sich demnach schematisch durch die folgenden 2 Reaktionsgleichungen beschreiben, die beide nur Prozesse mit geringer (eigentlicher) Aktivierungswärme enthalten:



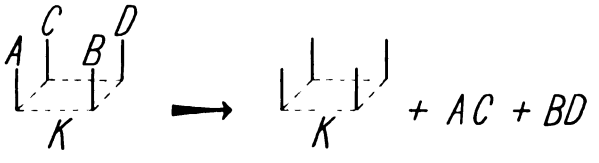
(5a)

[1]) Im allgemeinen wird daher zu erwarten sein, daß die Valenzkräfte keinen Beitrag zur van der Waalsschen a-Konstante liefern. Valenzmäßig gebundene Atomgitter mit hoher Verdampfungswärme würden Dämpfe liefern, die sich im p—v-Diagramm wie schwer kondensierbare Gase verhalten. Der Geltungsbereich der van der Waalsschen Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme, der a-Konstante, den kritischen Größen usw. wäre somit einzuschränken auf die Stoffe, die Molekülgitter bilden, und auf die Edelgase.

Leider ist über die Zustandsgleichung und Sutherland-Konstante von Dämpfen derartiger Stoffe, von denen praktisch vor allem die Metalldämpfe in Betracht kommen, fast nichts bekannt. Doch weist das eine Beispiel, das untersucht worden ist, das Quecksilber, in die Richtung unserer Folgerungen. Die ganz abnorm hohen Werte der kritischen Temperatur (1450° C) und des kritischen Druckes (1042 at) — nach Weber, Landolt-Börnstein —, die bei Quecksilber gefunden worden sind, können so verstanden werden, daß die Kompressibilität des Quecksilberdampfes bei hohen Drucken abnorm klein ist.

Es ist klar, daß auch für Ionengitter keine Gültigkeit der van der Waalsschen Beziehungen zwischen Verdampfungswärme und a-Konstante zu erwarten ist, doch läßt sich dieser Fall weniger leicht übersehen.

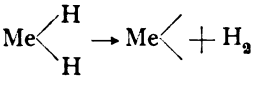
Digitized by Google



(5b)

Eine außerhalb der bisherigen Betrachtungen gelegene Hemmung kann noch in einer etwaigen negativen Wärmetönung der zweiten Reaktionsstufe bestehen[1]). Diese wird um so geringer sein, je geringer die Bildungswärme der Zwischenverbindung ist.

Auch die Erfahrung bietet uns eine Reihe von Anhaltspunkten, an Hand deren diese „Nebenbedingungen" gesondert studiert werden können und sich als erfüllt erweisen. Die bereits erwähnte glatte Vereinigung von H-Atomen an Metallen, die uns die Unterlage zu der Rechnung ihres Adsorptionspotentiales gibt, sei hier besonders hervorgehoben. Sie besagt, daß die Umsetzung



(und daher auch der umgekehrte Prozeß) nur mit geringer Reaktionsträgheit abläuft. Weitere Beispiele sind die ohne Reaktionsträgheit verlaufende Bindung von Cl_2 an festem Kupfer[2]) und die rasche Bildung von Oxydhäuten an Metallen, die bei Eisen zur Passivierung[3]), bei Aluminium zum Schutz vor weiterem Angriff führen. Daß dies im Sinne einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit gelegen ist, zeigt der Umstand, daß die festen Verbindungen von O_2, N_2, H_2, Cl_2 usw., die sich bei der Erhitzung unter Zurücklassung eines festen Anteils zersetzen (also z. B. CuO, Fe_2N, LiH, $AuCl_3$), bei Vorhandensein von Keimen der abzuscheidenden Phase ohne merkliche Überschreitung der zu dem jeweiligen Druck gehörigen Zersetzungstemperatur auseinanderfallen (Vortrag Volmer).

Moleküldehnung durch Oberflächenvalenzen.

Es kann nun sein, daß die Kraft der Oberflächenvalenzen nicht ausreicht, um die adsorbierten Moleküle aufzuspalten. Wenn z. B. die Adsorptionswärme von H-Atomen an einem Metall 40000 cal beträgt, und die Adsorptionswärme von molekularem Wasserstoff 5000 cal, so wäre die Bildungswärme des Oberflächenhydrids aus H_2 und Metall gleich -25000 cal (Dissoziationswärme von $H_2 = 100000$ cal).

Auch in diesem Falle ist eine katalytische Reaktion auf dem Wege über die Bildung eines Oberflächenhydrids denkbar. Es müßte nämlich nur der Fehlbetrag von 25000 cal als Aktivierungswärme zugeführt werden, was noch keine sehr erhebliche Einschränkung der Geschwindigkeit nach sich ziehen würde.

Aber auch in den Fällen, in denen es nicht zu einer eigentlichen Aufspaltung des adsorbierten Moleküls kommt, könnten die Oberflächenvalenzen eine katalytische Wirkung ausüben: Die Dehnung nämlich, die die influenzierenden Kräfte in den vorher besprochenen Fällen auf die Moleküle ausüben, bis diese zerreißen, wird auch dann auftreten, wenn die Influenzkräfte zum Zerreißen des Moleküls nicht ausreichen. Eine solche Moleküldehnung aber wirkt an sich schon als eine Aktivierung, die die chemische Trägheit des Moleküls herabsetzt[1]). Auf diese Weise kann man auch die kontaktkatalytische Beeinflussung reiner Umlagerungsaktionen verstehen.

Zusammenfassung und Schlußbemerkung.

Verschiedene Erfahrungen, darunter besonders die rekombinierende Wirkung von Wänden auf atomaren Wasserstoff liefern den Nachweis für eine energetisch stark bevorzugte Adsorption von freien Atomen. Im Sinne der Quantenmechanik müssen wir diese Erscheinung als Betätigung von Oberflächenvalenzen auffassen.

Damit ist das Vorhandensein der „Oberflächenverbindungen", deren Existenz schon früher vermutet worden ist[2]), nachgewiesen. Der quantenmechanische Valenzbegriff erlaubt uns, solche Verbindungen rein strukturell als Elektronenkupplung aufzufassen und davon abzusehen, daß diese Verbindungen weder dem Gesetz multipler Proportionen entsprechen, noch eine besondere Phase darstellen. Danach ist anzunehmen, daß auch die bekannten Verbindungen von Gasen mit festen Körpern jenseits ihres normalen Existenzbereiches als Oberflächenverbindungen vorhanden sind.

Erfahrungen werden angeführt, die dafür sprechen, daß die Bildung von Oberflächenverbindungen mit geringer Reaktionsträgheit erfolgt, und es wird gezeigt, daß die Quantenmechanik dies verständlich macht. Das führt auch zur Folgerung, daß ein adsorbiertes Molekül, wenn es nicht in eine Oberflächenverbindung übergeht, unter dem Einfluß der Oberflächenvalenzen eine Dehnung erfährt.

---

[1]) Vgl. M. Polanyi, l. c.; sowie C. N. Hinschelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig (1928), S. 167.

[2]) L. Frommer und M. Polanyi, Ztschr. f. phys. Chem. A. **137**, 201 (1928).

[3]) H. Freundlich, G. Patscheke, H. Zocher, Ztschr. phys. Chem. **128**, 321 (1927).

[1]) Grundsätzlich verschieden von der hier betrachteten Wirkung des Kontaktes ist der Einfluß, den er durch eine Orientierung der adsorbierten Moleküle auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. (Vgl. Vortrag Kruyt).

[2]) J. Langmuir, Journ. amer. Chem. Soc. **38**, 2277 (1916 II). Eine Übersicht über spätere Arbeiten gibt E. R. Sauter, Kolloid-Ztschr. **46**, 148 (1928).

Digitized by Google

Sowohl der Übergang in eine Oberflächenverbindung wie auch die Dehnung am Adsorbens sind katalysierende Vorgänge: Die Aktivierungsarbeit wird hierbei ganz oder zum Teil von den Oberflächenvalenzen geleistet, wodurch der Bedarf der Reaktion an thermischer Energie (Aktivierungswärme) herabgesetzt und die Häufigkeit des reaktionsfähigen Zustandes erhöht wird. Das Wirksame bei dem hier beschriebenen Modell der heterogenen Katalyse ist die dissoziierende Kraft des Adsorbens, die es durch die quantenmechanische Influenzwirkung seiner Oberflächenvalenzen ausübt. Ein Maß für die dissoziierende Kraft findet sich in der Fähigkeit des Kontaktes, die Vereinigung freier Atome zu Molekülen zu beschleunigen. Die von O. Schmidt[1]) hervorgehobene Tatsache, daß jene Metalle, die eine besonders starke Rekombinationswirkung auf atomaren Wasserstoff ausüben, als Hydrierungskatalysatoren am wirksamsten sind, kann als Bestätigung dieser Auffassung gelten.

Die spezielle Form, die ich dieser Erörterung im Anschluß an die quantenmechanische Vorstellung gegeben habe, fließt aus der Überzeugung, daß man für katalytische Vorgänge im typisch homöopolaren Gebiet die homöopolaren Valenzkräfte des Kontaktes verantwortlich machen muß. Die besondere katalytische Wirksamkeit der Metalle, bei denen das Vorhandensein verfügbarer Valenzelektronen durch die Tatsache des elektrischen Leitvermögens ins Auge springt, scheint mir in diese Richtung zu weisen. Es sollte daher gezeigt werden, daß grundsätzlich auch rein homöopolare Valenzkräfte des Kontaktes einen katalytischen Mechanismus regieren können.

Aber es ist natürlich klar, daß man sich das gleiche Spiel auch mit andersartigen Kräften verlaufend denken kann. Die Hauptsache bleibt die Vorstellung, daß man sich die chemische Umsetzung über ein relatives Maximum der potentiellen Energie der beteiligten Moleküle verlaufend vorzustellen hat. Dieses Maximum entspricht einer besonderen Elongation von Valenzbindungen, stellt also ein gerecktes Molekül dar. Ein jedes Außenfeld, das das Molekül im gereckten Zustande stärker anzieht als im ungereckten Ausgangs- und Endzustand, muß katalytisch wirken. Wenn z. B. die Reckung eine Erhöhung des elektrischen Momentes bewirkt, so muß die Nachbarschaft von Ionen katalytisch wirken, und ebenso auch ein Medium höherer Dielektrizitätskonstante. Doch sei darauf hier nicht weiter eingegangen. Diese Bemerkungen wollen nur auf die nächstliegenden Erweiterungen hinweisen, die diese Erörterungen mit anderen Fällen heterogener und auch homogener Katalyse in Berührung bringen mögen.

[1]) Ztschr. phys. Chem. **118**, 193 (1925).

Nachtrag.

Abschätzung des Adsorptionspotentials der Atome aus ihrer Rekombinationsgeschwindigkeit an der Wand[1]).

Eine Wand sei mit einem teilweise dissoziierten Wasserstoffstrom in Berührung, in dem die H-Atome einen Partialdruck p haben. Es werde angenommen, daß der überwiegende Teil der auf die Wand treffenden H-Atome sich an dieser rekombiniert. Trotzdem wollen wir der Einfachheit halber so rechnen, als ob der Rekombinationsvorgang das Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem atomaren H-Gas und der Wand nicht wesentlich verschiebt. Ferner soll von einer etwaigen Beeinflussung der H-Adsorption durch die H_2-Moleküle abgesehen werden. Die Anzahl Na der pro cm^2 adsorbierten Atome sei daher

$$Na = N \cdot \delta \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}},$$

worin bedeuten:

N die Anzahl der Atome im Gasraume pro cm^3,
Q die Adsorptionswärme der H-Atome,
δ die Dicke der Adsorptionsschicht (Adsorptionsspielraum pro Flächeneinheit).

Die sekundliche Anzahl der Zusammenstöße der H-Aome im Adsorptionsraume wird von etwa der gleichen Größenordnung angenommen wie die Stoßzahl in einem Gasvolumen von der gleichen Größe (δ), in dem die Na-Atome eingeschlossen wären.

Dies würde ergeben:

$$Z = \frac{1}{2} \pi b^2 \cdot \sqrt{2}\, \bar{c} \cdot \left(\frac{Na}{\delta}\right)^2 \cdot \delta$$

$$= \frac{1}{2} \pi b^2 \cdot \sqrt{2}\, \bar{c} \cdot N^2 \cdot e^{-\frac{2Q}{RT}} \cdot \delta,$$

worin bedeuten:

b den Durchmesser der H-Atome,
$\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der H-Atome.

Wenn man annimmt, daß jeder dieser Zusammenstöße zur Molekülbildung führt, so muß nach unserer eingangs gemachten Voraussetzung diese Anzahl Z gleich der halben Anzahl der pro Zeiteinheit auftreffenden H-Atome sein:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{N \cdot \bar{c}}{4} = \frac{1}{2} \pi b^2 \cdot \sqrt{2} \cdot \bar{c} \cdot N^2 \cdot e^{-\frac{2Q}{RT}} \cdot \delta.$$

Dabei sei bemerkt, daß in dieser ganzen Betrachtung durchwegs der Temperaturunterschied zwischen Wand und Gasraum vernachlässigt ist.

Mittels dieser Gleichung kann das Adsorptionspotential z. B. aus Versuchen von Langmuir[2]) abgeschätzt werden. Bei diesen Versuchen wurde ein Wasserstoffstrahl von Atmosphärendruck, der mittels eines Lichtbogens teilweise dissoziiert war,

[1]) Die Rechnung ist ausführlich dargestellt in einer früheren Arbeit: M. Polanyi, Chemische Rundschau, Budapest (1927); Pfeifer-Sondernummer.

[2]) Gen. Electr. Rev. **29**, 153 (1926).

Digitized by Google

gegen einen Wolframdraht geblasen. Dabei rekombinierten sich die Atome zu einem erheblichen Teile und erhitzten dadurch den Draht bis auf etwa 3000° abs. Nach Erfahrungen im hiesigen Laboratorium schätzten wir den Partialdruck des atomaren Wasserstoffes, der dabei geherrscht haben mag, auf etwa $1 \div 10$ mm Hg. Durch Einsetzen dieser Werte in die obige Gleichung ergibt sich, wenn man noch $b = 10^{-8}$ cm und $\delta = 10^{-8}$ cm setzt, das Adsorptionspotential von H-Atomen an Wolfram zu $40\,000 \div 50\,000$ cal. In Wirklichkeit dürfte diese Schätzung eher zu niedrig als zu hoch sein, da die in dieser Rechnung gemachten Vernachlässigungen den Wert des Adsorptionspotentials nach unten hin verfälschen.

DISKUSSION.

Zum Vortrag Polanyi und Volmer:

Herr Grimm-Ludwigshafen: 1. Ich möchte mitteilen, daß man bei Substanzen, bei denen diamantartige Bindung anzunehmen ist, wie ZnO, Al_2O_3, SiO_2, Si_3N_4, die Oberflächenspannung berechnen kann, wenn man eine einfache, gut zu begründende Annahme zugrunde legt. Es erscheint möglich, auf diesem Wege auch die Oberflächenspannung von Metallen zu berechnen.

Die bei ZnO-Präparaten berechneten Oberflächen sind durch Experimente von Herrn R. Wietzel gestützt.

2. Die meisten bekannten Katalysatoren sind solche, bei denen an der Oberfläche echte chemische Bindungen bzw. „metallische" Bindungen freiliegen, deren Betätigung sowohl die hohen Adsorptionswärmen Herrn Taylors verständlich macht als auch für Herrn Polanyis Annahme der Bildung echter Bindungen zwischen Katalysatoren und adsorbiertem Gas spricht.

II. Einzelvorträge zum Hauptthema.

Herr Adolf Smekal-Halle a. S.:

KRISTALLBAUFEHLER UND AKTIVZENTREN HETEROGENER KATALYSE[1]).

Meine Damen und Herren!

Anläßlich einer Bunsen-Tagung mit dem Hauptthema „Heterogene Katalyse", bei dem die Theorie der aktiven Oberflächenzentren eine wichtige Rolle spielt, scheint es mir nicht unangebracht, die Beziehungen dieser interessanten Vorstellung zu allgemeineren physikalisch-chemischen Erkenntnissen aufzuzeigen. Wie wir dem Vortrage des Herrn Taylor entnommen haben, ergab sich beim Studium der katalytischen und Adsorptionsvorgänge die Notwendigkeit, an den Oberflächen der Festkörper örtlich bestimmte Stellen unregelmäßigen Molekularaufbaues mit abnorm gesteigerter Adsorptionsfähigkeit anzunehmen[2]). Zur selben Zeit und unabhängig davon wurde die Feststellung der Existenz solcher „Lockerstellen" des Kristallbaues für das Innere der kristallisierten Festkörper ausgesprochen[3]). Während die Vorstellung aktiver Oberflächenzentren auf Grund eines verhältnismäßig beschränkten Tatsachengebietes entstand, ist die Erkenntnis der Wirksamkeit von Baufehlern im Kristallinnern durch eine viel umfassendere Sachlage gefördert worden, eine Sachlage, die man beinahe als eine Krise der gesamten Kristallphysik bezeichnen könnte.

Wie bekannt, war es zunächst gelungen, eine Kristalleigenschaft nach der anderen den Ergebnissen der Raumgitterforschung unterzuordnen, indem man sie als Folgerungen aus der Theorie ideal-regelmäßiger Kristallgitter darzustellen vermochte. Mit der Zeit aber fand man, daß die Festigkeitseigenschaften, das Leitvermögen für Elektrizität und Wärme, die inneren lichtelektrischen Eigenschaften und einiges andere mehr, nicht auf dem gleichen Wege begriffen werden konnten. Es hat sich gezeigt, daß die Maßzahlen aller dieser Eigenschaften von der „Güte" der Ausbildung des regelmäßigen Kristallgitters oftmals in allerstärkster Weise abhängig sind, was bei den gittertheoretisch erfaßten Kristalleigenschaften nicht zutrifft[1]). Die Gesamtheit der Kristalleigenschaften zerfällt daher in 2 Gruppen: in die „reinen" „Gittereigenschaften" und in solche Eigenschaften, die teilweise oder ausschließlich von den Kristallbaufehlern herrühren, gewissermaßen den Aktivzentren des Kristallinneren. Kristallbaufehler oder „Lockerstellen" sind auch in den reinsten, bestgewachsenen Einkristallen nachgewiesen; der wirkliche oder „Realkristall" enthält stets „Lockerstellen" und entspricht daher nur mit einer gewissen Annäherung den Voraussetzungen der Gittertheorie. In meinem vorjährigen Münchner Bunsenvortrag konnte ich diese Zusammenhänge am Beispiel des elektrischen Ionenleitvermögens fester salzartiger Verbindungen eingehender klarlegen, so daß hierfür darauf verwiesen werden darf[2]).

[1]) Verkürzt vorgetragen.

[2]) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **108**, 105 (1925).

[3]) A. Smekal, Wien. Anz. 1925, S. 159, 191; Physikal. Ztschr. **26**, 707 (1925). — Für Gläser rührt der Nachweis lockerstellenartiger Inhomogenitäten bereits von A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. A **221**, 163 (1920) her.

[1]) A. Smekal, Ztschr. Physik **55**, 289 (1929). Zu den dort (§ 5) erwähnten besonderen Belegen für die Konstanz der reinen Gittereigenschaften sei noch die Übereinstimmung der Brechungsexponenten von Schmelzfluß- und Lösungskristallen des KCl hinzugefügt, die Z. Gyulai, Ztschr. Physik **46**, 80 (1927), festgestellt hat.

[2]) A. Smekal, Ztschr. Elektrochem. **34**, 472 (1928). Eine Reihe der dort behandelten Fragen wurde inzwischen in experimenteller und theoretischer Hinsicht weitergeführt; siehe vor allem A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B **4** (1929).

Digitized by Google

Wenn jeder mechanisch ungestörte Einkristall Baufehler in seinem Inneren enthält, so müssen diese bei seinem Wachstum entstanden sein; sie lagen vorübergehend in der Oberfläche des wachsenden Kristalls, sind also als die „Aktivzentren" seiner damaligen Oberfläche anzusehen. Aus der Existenz von Lockerstellen im Kristallinneren ist die Existenz- und Bildungsmöglichkeit oberflächlicher Aktivzentren somit als notwendig abzuleiten. Wir kommen so von der Kristallphysik her zu einer sehr allgemeinen, völlig unabhängigen Bestätigung der Aktivzentren-Vorstellung. Es ist gewiß befriedigend, zu sehen, wie die allerverschiedensten chemischen und physikalischen Erfahrungen sich hier zur Ableitung der gleichen allgemeinen Schlußfolgerung zusammenfinden.

Zu den auch am reinsten, vollkommensten Kristall vorhandenen inneren und äußeren Lockerstellen kommen bei beliebigem technischen Material Strukturunregelmäßigkeiten von ähnlicher Wirksamkeit hinzu, aber trivialer Entstehungsart: Korngrenzen, chemische Verunreinigungen, Spuren mechanischer Bearbeitung durch plastische Deformation. Wenn wir unsere folgenden Betrachtungen auf reinste, vollkommenste Einkristalle beschränken, so gilt dies dem Vorzug eines genügend reproduzierbaren Objektes, an dem die Entstehungsweise der Lockerstellen verfolgbar ist und quantitative Angaben über Anzahl und Qualität ihrer Molekularbausteine möglich sind. Für die aktiven Oberflächenzentren werden derartige Angaben in der Literatur bisher kaum genannt[1]), so daß die aus den Lockerstelleneigenschaften abgeleiteten Daten — die freilich auf katalytisch unwichtige Stoffe Bezug haben — hier zumindest von orientierendem Interesse sind.

Die vorgeschrittenere Erforschung der Lockerstelleneigenschaften rührt daher, daß man hierzu eine ganze Reihe von Kristalleigenschaften heranziehen kann, während über die Oberflächen-Aktivzentren nur katalytische und Adsorptionstatsachen Auskunft geben. Die an den Lockerstellen befindlichen „Lockerbausteine" können namentlich bei durchsichtigen Kristallen entweder durch ihre optische Absorption erfaßt oder durch Ausscheidung färbender Atome direkt sichtbar gemacht werden[2]). Ähnliche Methoden sind auf Oberflächenlockerstellen kaum anwendbar, da die summierende Wirkung größerer Schichtdicken hier nicht zu Gebote steht. Eine Art Sichtbarmachung ist nur durch gewaltige Vergröberung der molekularen Oberflächenstruktur bis zu mindestens mikroskopischer Sichtbarkeit möglich, erfordert also die Zerstörung des untersuchten Objektes, wie etwa bei der Ätzfigurenbildung auf angelösten Kristallflächen. Es liegt auf der Hand, daß solche Erscheinungen wohl das Vorhandengewesen-Sein von Aktivzentren belegen können[1]), aber keine weiteren Schlüsse zulassen.

Über die Entstehungsweise der Lockerstellen gibt die vergleichende Untersuchung von Kristallen Auskunft, die unter verschiedenen Kristallisationsbedingungen entstanden sind. Wir haben solche Untersuchungen für Alkalihalogenide ausgeführt, insbesondere Steinsalzkristalle, und gefunden, daß dabei tatsächlich Kristalle mit Eigenschaftsunterschieden erhalten werden[3]). Durch Bestrahlung mit Röntgen- oder Radiumstrahlung, aber auch bereits mit kurzwelligem Ultraviolett[3]) kann man hier in den Lockerstellen — und nur in diesen[4]) — färbende Natriumatome ausscheiden und so den Einfluß der Kristallisationsbedingungen auf die Lockerstellenbildung bequem verfolgbar machen[5]). Es zeigt sich, daß wachsende Stoffanlagerungsgeschwindigkeit eine Zunahme der Lockerbausteine bewirkt, ebenso Steigerung der Kristallisationstemperatur. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an Lösungs- und Schmelzflußkristallen[6]) bestätigten, daß die Hochtemperatur-Kristalle bedeutend mehr Lockerbausteine besitzen als die Tieftemperaturkristalle.

Danach ist nicht zu zweifeln, daß die Lockerstellenbildung mit dem regellosen Charakter der Temperaturbewegung der Bausteine des wachsenden Kristalls zusammenhängt. Diese muß eine zumindest vorübergehende Fehlbindung neu hinzukommender Kristallbausteine ermöglichen, die hin und wieder durch weitere Stoffanlagerung „fixiert" werden kann; je rascher die Stoffanlagerung oder je höher die Anzahl der primären, „unfixierten" Fehlbindungen, desto höher also die Anzahl der bleibenden Fehlbindungen. Fehlgebundene Kristallbausteine befinden sich gittertheoretisch regelmäßig gebundenen Bausteinen gegenüber offenbar in energetisch weniger stabilen Zuständen, sie sind „Lockerbausteine". Aktive Oberflächenzentren und Lockerstellen sind aus solchen Bausteinen zusammengesetzt. Die Bildung dieser Kristallbaufehler kann demnach als eine

[1]) Vgl. die am Schluß des Vortrages zitierten Angaben.

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung dieser Methoden in meinem Vortrag vom Como-Kongreß 1927; Kongreßakten, Bologna 1928, Bd. I, S. 181.

[1]) Der Zusammenhang der Ätzgrubenbildung mit dem Vorhandensein von Oberflächenstörungen wurde schon vor langer Zeit von mineralogischer Seite bemerkt und belegt; vgl. F. Becke, Tscherm. Miner. Mitt. **7**, 207 (1886); **8**, 291 (1887); **11**, 385 (1890); Lotos **14** (1894), S.-A. S. 12, 17.

[2]) A. Smekal, Ztschr. Physik **55**, 289 (1929).

[3]) F. Blank und A. Smekal, Ztschr. Physik **56** (1929).

[4]) A. Smekal, Wien. Anz. 1926, S. 195 sowie vorige Anmerkung.

[5]) Die meisten einschlägigen Beobachtungen hinsichtlich der Färbung mit Radiumstrahlen finden sich schon in der Arbeit von E. Jahoda, Wien. Ber. **135**, (2a), 675 (1926).

[6]) A. Smekal (und F. Quittner), Verh. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37 (1928); F. Quittner, Ztschr. Physik **56** (1929); ferner J. Gingold, Ztschr. Physik **50**, 633 (1928).

Digitized by Google

Art „gefrorene" Brownsche Molekularbewegung aufgefaßt werden.

Als einfachstes Modell einer Lockerstelle sei ein winziger, amikroskopischer Hohlraum inmitten des idealen Kristallgitters betrachtet; wegen des spaltartigen Charakters vieler Kristallbaufehler wird er im allgemeinen nicht nur von „Ebenen"-bausteinen, sondern auch von „Kanten"- (und Eck-)-Bausteinen begrenzt sein. Die Fehlbindung aller dieser Arten von Lockerbausteinen beschränkt sich darauf, daß diese nur teilweise von gleichwertigen Nachbarn umgeben und dadurch energiereicher als die allseitig umgebenen „Gitterbausteine" sind[1]). In diesem Sinne besteht auch die gesamte äußere Oberfläche des Kristalls aus Lockerbausteinen. Jede Unregelmäßigkeit ihres Verlaufes erfordert das Vorhandensein von Kanten- (und Eck-) Bausteinen[2]). Diese letzteren sollten daher in erster Linie für die erhöhte Wirksamkeit der Taylor-Zentren maßgebend sein[3]). Will man aus den Lockerstellendaten Eigenschaften der Aktivzentren ableiten, dann wird es also darauf ankommen, den Anteil der „Kantenbausteine" an den Lockerstelleneigenschaften ausfindig zu machen. Neben einer Kenntnis des Bruchteils der Kantenbausteine unter den Lockerbausteinen, ist auch jene der Konzentration der Lockerstellen im Kristall schlechthin von Interesse, da sie bei regelloser räumlicher Verteilung im Kristallinneren[4]) als Maß auch für die Häufigkeit der in die Oberfläche fallenden Lockerstellen aufgefaßt werden kann, also der aktiven Oberflächenzentren selbst.

Die zuverlässigsten Daten über die Lockerstruktur der Realkristalle ergeben sich direkt aus optischen und elektrischen Eigenschaften nichtmetallischer Festkörper; indirekte Aussagen vermitteln die Festigkeitseigenschaften, auch metallischer Stoffe. Aus der nahen Verwandtschaft der Mechanismen für die Ionenleitung und die Selbstdiffusion kann man folgern, daß die aus der Ionenleitung dielektrischer Kristalle erhaltenen Angaben größenordnungsmäßig ohne allzu wesentlichen Fehler auch auf Metalle übertragen werden können.

Messungen der langwelligen lichtelektrischen Absorption von Gudden und Pohl an Kristallen wie Diamant oder Zinkblende, verglichen mit der Stärke ihrer Gitter-Fluoreszenzabsorption, legen den Schluß nahe, daß die hierbei wirksamen Lockerbausteine größenordnungsmäßig mit 10^{-4} aller Kristallbausteine anzunehmen sind[1]). Ein zweiter unabhängiger Weg beruht auf der Erkenntnis, daß für den Einbau phosphoreszenzfähiger Fremdbausteine der kristallisierte Zustand erforderlich ist[2]) und die Fremdbausteine nicht mischbarer Zusätze gerade an Lockerstellen atomdispers eingelagert werden[3]). Während die älteren Schätzungen nur auf die bei der Herstellung zugesetzten Mengen bezugnehmen konnten, die ein optimales Nachleuchten liefern, haben neuere optische Untersuchungen den wirklich eingebauten Bruchteil der Fremdbausteine bestimmen gelehrt und auch direkt gezeigt, daß es sich tatsächlich nicht um einen Einbau in das Kristallgitter des kristallisierten Grundmaterials handeln kann. Fromherz und Menschick, denen besonders dieser letztere Nachweis zu danken ist, fanden für Alkalihalogenidphosphore in Bestätigung der älteren Schätzungen an Lenardphosphoren, daß einwertige Fremdionen nur bis zu einem maximalen Bruchteil von 10^{-4} bis 10^{-5} aller Kristallbausteine einlagerungsfähig sind[4]), worin zugleich auch ein Maß für die Anzahl der Lockerstellen des reinen Kristalls zu erblicken ist. Für einen KBr-Phosphor mit (zweiwertigem) Pb-Zusatz fand Bredig aus der anomalen Dispersion der charakteristischen Absorptionsbande etwa 10^{-6} [5]); der gleiche Bruchteil wurde von Bredig an durch Röntgenbestrahlung „gelb" gefärbtem Steinsalz erhalten und dürfte als ein unterer Grenzwert aufzufassen sein, da sehr intensive amikroskopische Färbungen an NaCl möglich sind, die noch bedeutender wären, wenn nicht die spontane und die vom sichtbaren Lichte hervorgerufene Entfärbung (besonders stark bei Schmelzfluß-Steinsalz) mindernd wirksam wäre. Der Bruchteil 10^{-6} dürfte bei NaCl für jene Lockerbausteine charakteristisch sein, die bei der Färbung die „stabilsten" Fär-

[1]) Wie man sieht, wird für diesen Fall jede Art von primärer Anlagerung als Fehlbindung aufgefaßt. Ihre Fixierung besteht darin, daß durch Bildung abgeschlossener Hohlräume keine weiteren Anlagerungen möglich sind.

[2]) Unter „Kanten"bausteinen sei im folgenden die Gesamtheit aller jener Bausteine verstanden, die energiereicher als „Ebenen"bausteine sind. Insbesondere mögen sie auch alle jene Bausteine umfassen, die die Volmersche Adsorptionsschicht bilden, falls eine solche in merklichem Ausmaße vorhanden ist.

[3]) H. S. Taylor, l. c., Fig. 1; siehe auch G. M. Schwab und E. Pietsch, Ztschr. physik. Chem. B **1**, 385 (1928); Ztschr. Elektrochem. **35**, 135 (1929).

[4]) Eine solche Regellosigkeit schließt natürlich nicht aus, daß die Lockerstellen, bzw. ihre Begrenzungen in kristallographischer Hinsicht bestimmte statistische Ordnungseigenschaften besitzen, wie sie für das Verständnis der makroskopischen Festigkeitseigenschaften der Kristalle erforderlich und auch vorhanden sind.

[1]) A. Smekal Ztschr. techn. Physik **7**, 535 (1926); Physikal. Ztschr. **27**, 837 (1926).

[2]) E. Tiede und A. Schleede, Ber. Chem. Ges. **53**, 1721 (1920); A. Schleede, Naturwiss. **14**, 586 (1926).

[3]) Der Beweis hierfür wurde Ztschr. techn. Physik **7**, 535 (1926) durch Deutung der „Druckzerstörung" der Lenardphosphore erbracht.

[4]) H. Fromherz und W. Menschick, Ztschr. physikal. Chem. B **3**, 1 (1929).

[5]) M. A. Bredig, Ztschr. Physik **46**, 73 (1927). — Auf der Ermittlung der Anzahl der Dispersionselektronen beruht auch die von H. Sauer, Ann. Physik **87**, 197 (1928), durchgeführte Bestimmung des temperaturunabhängigen Bruchteils der linienhaft und der kontinuierlich absorbierenden Bausteine von Chromalaunkristallen, die offensichtlich gleichfalls an Lockerstellen gelegen sind.

Digitized by Google

bungszentren[1]) liefern; hierfür spricht vielleicht[2]), daß der Gehalt des intensiv blauen Steinsalzes an freiem Halogen gerade mit 10^{-6} bestimmt worden ist[3]). Vom letzteren Falle abgesehen, handelt es sich bei allen angeführten Daten um Ergebnisse an bei hohen Temperaturen — meist aus dem Schmelzflusse — gewachsenen Kristallen, so daß der Bruchteil 10^{-4} wahrscheinlich als Höchstwert für die besten Kristalle dieser Art anzusehen ist, der von Tieftemperatur-Kristallen nicht erreicht zu werden braucht. Ein Bruchteil von etwa 10^{-4} ist ferner charakteristisch für das Maximum der mechanischen Verfestigungswirkung geringster Fremdzusätze bei metallischen (Schmelzfluß-) Ein- und Vielkristallen, sei es durch Blockierung von Gleitflächenbahnen, sei es durch seine dispergierende Wirkung im Sinne einer bedeutenden Kornverfeinerung. Auch das Vorhandensein ideal gebauter Gittergebiete von etwa 10 000 Gitterbausteinen in Realkristallen — als regelmäßig gewachsene, kubisch gedachte Bereiche zwischen den Lockerstellen, die natürlich untereinander größtenteils auch wieder ideal verwachsen sind — auch dieses erscheint mehrfach selbständig belegt[4]).

Zu einer Schätzung von Lockerbaustein-Konzentrationen auf Grund der Elektrizitätsleitung in Salzkristallen kann man mittels des allgemeinen Temperaturgesetzes für das spezifische Ionenleitvermögen k[5]) gelangen[6]). In

$$k = A_I \cdot e^{-E_I/T} + A_{II} \cdot e^{-E_{II}/T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

rührt der durch den Index II gekennzeichnete Term offenbar von den Gitterbausteinen her, dagegen der I-Term von Lockerbausteinen, nachdem man durch künstliche Vermehrung der Lockerbausteine A_{II} nicht verändern kann, wohl aber A_I. Nun ist A_{II} jedenfalls der Anzahl aller Gitterbausteine N_{II} proportional, A_I der Anzahl N_I aller jener Lockerbausteine, die Leitungslockerionen für das Leitfähigkeitsglied I liefern können. Um weiterzuschließen, muß man voraussetzen, daß jedes der beiden Leitfähigkeitsglieder von (1) in der üblichen Weise als Produkt aus der Anzahl der wirklich beweglichen Ionen — dem „Dissoziationsgrad" von N_{II} — und deren Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Einheitsfelde aufgefaßt werden darf. Hierfür liegt eine Reihe von Anhaltspunkten vor; insbesondere bei der Lockerionenleitung kann man ziemlich sicher sein, daß diese Unterscheidung berechtigt ist, weil hier offenbar ein bedeutendes Anwachsen des Dissoziationsgrades mit der elektrischen Feldstärke vorliegt, die Wanderungsgeschwindigkeit der Leitungsionen aber in erster Annäherung unabhängig von der elektrischen Feldstärke bleibt[1]). Betrachten wir demgemäß

$$N_I \cdot e^{-E_I/T}, \quad \text{bzw.} \quad N_{II} \cdot e^{-E_{II}/T}$$

als die für die Selbstdiffusion maßgebenden Anzahlen der beweglichen Locker- bzw. Gitterionen bei der Feldstärke Null, dann sind $A_I/\varepsilon N_I = B_I$ und $A_{II}/\varepsilon N_{II} = B_{II}$ die „mechanischen Beweglichkeiten" der Ionen mit der Ladung ε. Wegen der leichteren Verschiebbarkeit der Lockerionen längs der Lockerstellen ist jedenfalls $B_I \geqq B_{II}$[2]). Man hat somit

$$N_I \leqq N_{II} \cdot A_I/A_{II},$$

ohne daß es hierfür erforderlich wäre, eine quantitative Theorie für die Beweglichkeiten B_I, B_{II} zu besitzen. In der Tat kann man bisher weder diese, noch die „Abtrennungsarbeiten" E_I, E_{II} ($> E_I$) der Locker- und Gitterionen auf Grund der Ioneneigenschaften vorausberechnen, vor allem wegen der Schwierigkeit einer quantitativen Berücksichtigung der Fajansschen Ionen-Deformierbarkeiten.

Die Höchstwerte von A_I findet man für gepreßte Pastillen und Schmelzflußkristalle. Die Konstanten der Leitfähigkeitsformel (1) für Alkali- und Silbersalze geben mit diesen Maximalwerten $N_I \leqq 10^{-6}$ bis $10^{-7} \cdot N_{II}$[3]). Für die besten Stein-

[1]) Die „Stabilität" ist offenbar ein Maß für die Anzahl der eine Lockerstelle zusammensetzenden Lockerbausteine und den gegenseitigen Abstand der Lockerstellen. Je größer die „Stabilität" oder „Dauer" der Färbungs- bzw. Phosphoreszenzzentren (im Lenardschen Sinne), desto weniger Lockerbausteine je Lockerstelle und desto größer ihr gegenseitiger Abstand, wie aus dem lichtelektrischen Mechanismus der Färbung und Entfärbung, bzw. der Erregung und des Abklingens der Phosphoreszenz zu schließen ist. Das Bestehen von Stabilitätsunterschieden belegt also unmittelbar den statistischen Charakter der Lockerstellenverteilung im Kristallinneren.

[2]) Siehe die Betrachtungen über die möglichen Entstehungsursachen des blauen Steinsalzes von K. Przibram, Wien. Ber. **126**, (2a), 43, 435, 679, 685 (1927); **137**, 409 (1928).

[3]) J. Schultzky, Diss. Halle 1926.

[4]) Man vgl. etwa die Größenordnung der temperaturunabhängigen freien Weglängen der Hall-Elektronen in belichtetem ZnS (H. Lenz, Ann. Physik **77**, 449 (1925); **82**, 775 (1927); **83**, 941 (1927), sowie das Festigkeitsmaximum feinkörniger Hofmann-Graphite bei Korngrößen von rund 20 000 Gitterbausteinen (E. Koch-Holm, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **6**, 188 (1927), oder die von P. Lenard bei seinen Phosphor-Untersuchungen bestimmten mittleren „Größen" der Phosphoreszenzzentren. Die Anzahl 10^4 wurde von F. Zwicky, Proc. Amer. Nat. Acad. **15**, 253 (1929), auch auf theoretischem Wege zu begründen gesucht, doch widerspricht die dabei gemachte Annahme einer reversiblen Bildung der Lockerstellen den zwischen Schmelzfluß- und Lösungskristallen bei derselben Vergleichstemperatur gefundenen Unterschieden.

[5]) Siehe z. B. A. Smekal, Ztschr. Elektrochem. **34**, 472 (1928).

[6]) A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B **4** (1929).

[1]) Vgl. hierzu A. Smekal, Ztschr. Physik **56** (1929).

[2]) Das Gleichheitszeichen gilt für den Fall, daß die mittleren Wanderungszeiten der Gitterionen im Kristallgitter bis zur nächsten Lockerstellenbahn nicht merklich größer wären als die mittleren Zeitdauern der Wanderung von da an bis zur Elektrode längs einer Lockerstellenbahn.

[3]) Bei TlJ kommt dieses Verhältnis sehr wahrscheinlich zu 10^{-4} heraus, so daß hier (siehe später) vielleicht sämtliche Lockerbausteine an der Lockerionenleitung beteiligt sind.

Digitized by Google

salz-Lösungskristalle dürfte diese obere Grenze bis auf $10^{-9} \cdot N_{II}$ herabgedrückt werden[1]). Es handelt sich also jedenfalls um teilweise beträchtlich niedrigere Konzentrationen von Lockerbausteinen, als sie mittels der optischen Methoden erhalten wurden. Für einen solchen größenordnungsmäßigen Unterschied können mehrere Erklärungsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Die beiden wichtigsten sind, daß entweder nicht alle Lockerbausteine für die Lockerionenleitung nutzbar werden können, weil nicht sämtliche Lockerionen an wegsamen Lockerstellenbahnen gelegen sind, oder, daß die „Abtrennungsarbeit" E_I der Leitfähigkeitsformel (1) von vornherein gar nicht für sämtliche Lockerbausteine gilt, sondern nur für eine ausgezeichnete Art von ihnen. In beiden Fällen wäre N_I sicherlich kleiner als die Anzahl sämtlicher Lockerbausteine, die aus den optischen Eigenschaften erhalten wurden.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten auf theoretischem Wege zu erbringen, ist gegenwärtig nicht durchführbar, da man die Konstanten von (1), wie bereits erwähnt, noch nicht vorausberechnen kann, also auch nicht weiß, ob die „Abtrennungsarbeit" E_I der Leitungs-Lockerionen den „Ebenen"ionen der Lockerstellen als zahlreichsten aller Lockerbausteine zuzuordnen ist, oder etwa den selteneren, dafür aber jedenfalls beträchtlich leichter ablösbaren „Kanten"ionen. Aus der Größe des Verhältnisses E_{II}/E_I lassen sich allgemeine Schlüsse dieser Art auch nicht ziehen, da E_{II}/E_I von den Deformationseigenschaften der die Festkörper aufbauenden Ionen im stärksten Maße abhängig ist; für die Natriumsalze bewegt sich dieses Verhältnis zwischen 1,8 und 2,5, um bei den Silbersalzen schätzungsweise auf mindestens 5 anzusteigen. Die Frage, welcher von beiden Haupttypen von Lockerbausteinen für die Ionenleitung maßgebend sei, ist schon mehrmals ohne endgültiges Ergebnis diskutiert worden[2]). Rechnet man näherungsweise mit starren Ionen, dann wäre die Bindungsfestigkeit von Ebenenionen wegen der Kleinheit der Oberflächenenergie nur wenig kleiner als jene der Gitterionen, jene der Kantenionen dagegen sehr merklich herabgesetzt. Dies spricht für die Wesensgleichheit der Leitungsionen liefernden Lockerionenart mit Kantenionen — aber es läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen, wie eine Berücksichtigung der Ionendeformierbarkeiten diese Rangordnung beeinflussen mag. Hier kann zunächst nur das Experiment weiterhelfen.

[1]) Vgl. die Unterschiede zwischen den Lockerionenleitvermögen von Lösungs- und Schmelzflußkristallen des NaCl nach Ztschr. Physik **55**, 289 (1929), § 4, V. Die wegen der verschieden starken Gegenfelder zur Ermittlung der „wahren" Zahlenwerte A_I anzubringende Korrektur dürfte einen Faktor Zehn ausmachen.

[2]) Siehe A. Smekal, Verh. D. Physikal. Ges. (3), **8**, 13 (1927); Arch. Elektrot. **18**, 525 (1927); Ztschr. techn. Phys. **8**, 561 (1927), § 7.

Offenbar müßte man hierzu trachten, die Oberflächenleitung eines festen Salzes getrennt von seiner Volumenleitung zu bestimmen, indem man die Lockerionenleitung sehr dünner Schichten mit großer Oberfläche mißt. Rührt die Lockerionenleitung von „Ebenen"ionen her, dann muß man eine erhebliche Leitfähigkeitszunahme gegenüber dem kompakten Material finden, wird sie durch „Kanten"ionen bedingt, dann müßten Oberflächen- und Volumenleitung merklich miteinander übereinstimmen. Versuche dieser Art wurden kürzlich von Blüh und Jost am α-AgJ angestellt mit dem Ergebnis, daß keine Leitfähigkeitszunahme gefunden wurde[1]). Die benutzten Schichten wurden durch Jodieren eines Silberniederschlages auf Glimmerunterlage hergestellt; da man nicht weiß, ob die Adsorption des in großem Überschuß vorhandenen Jods in diesem Falle reversiblen Charakter besitzt, ist es ungewiß, ob durch das Evakuieren der Versuchsanordnung innerlich und oberflächlich einwandfrei reine α-AgJ-Schichten erhalten werden konnten. Nimmt man dies mit den Verfassern an, dann ist die Möglichkeit einer merklichen Lockerionenleitung des α-AgJ durch „Ebenen"ionen jedenfalls auszuschließen. Die Verfasser haben dies dahin gedeutet, daß das α-AgJ keine Lockerionenleitung besitzen können. Nachdem das Leitvermögen des α-AgJ aber aus einer Mehrzahl von unabhängigen Gründen praktisch nur ein Lockerionenleitvermögen sein kann[2]), müssen wir folgern, daß es durch Kantenionen seiner Lockerstellen hervorgerufen wird. Die im ersten Term der Leitfähigkeitsformel (1) maßgebenden Lockerbausteine wären danach als „Kanten"bausteine aufzufassen. Natürlich wird es weiterer experimenteller Untersuchungen bedürfen, um diese Auffassung auch noch an anderen ionenleitenden festen Verbindungen zu überprüfen und sicher sagen zu können, ob auch die Lockerionenleitung der Alkalihalogenide auf Kantenbausteine zurückzuführen ist. Der vorhin angegebene auffallend geringe Bruchteil der das Lockerionenleitvermögen bewirkenden Lockerbausteine der Salzkristalle würde damit jedenfalls in befriedigender Übereinstimmung stehen.

Wenn die zuletzt besprochenen Fragen hier trotz der ihrer Beantwortung noch anhaftenden Unsicherheit erörtert wurden, so geschah dies nur mit Rücksicht auf das Interesse, das den Kantenbausteinen in Verbindung mit den aktiven Oberflächenzentren zukommt. Sind die Lockerionen der Leitfähigkeitsformel (1) mit Kantenbausteinen identisch, dann hätten wir in ihren „Abtrennungsarbeiten" E_I ein quantitatives Maß auch für den Zustand der katalytisch „aktiven" Oberflächenbausteine. Nachdem für die Selbstdiffusion in beliebigen Festkörpern

[1]) O. Blüh und W. Jost, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 270 (1928).

[2]) A. Smekal, Ztschr. physikal. Chem. B **4** (1929).

Digitized by Google

ein der Formel (1) ganz ähnlich gebauter Ausdruck gilt, wäre dieses Maß auch für die metallischen Katalysatorstoffe wohldefiniert und grundsätzlich bestimmbar. Die Volumenkonzentration der Kantenbausteine würde nach unseren Schätzungen mit weniger als 10^{-2} bis 10^{-3} aller im Kristallinneren vorhandenen Lockerbausteine anzunehmen sein.

Unabhängig von dem Problem der im Kristallinneren vorhandenen Kantenbausteine kann man die mit 10^{-6} bis 10^{-4} gefundene räumliche Konzentration der Lockerstellen auch als beiläufiges Häufigkeitsmaß für die aktiven Zentren der äußeren Oberfläche ansehen. Da jedes Zentrum sicherlich mehrere Kantenbausteine enthält, mag die Oberflächenkonzentration der Kantenbausteine bis um eine Größenordnung höher sein, also mit 10^{-5} (für Tieftemperatur-Einkristalle) bis 10^{-3} angesetzt werden. Ein Bruchteil von 10^{-5} der Gesamtoberfläche dürfte von den aktiven Zentren technisch brauchbarer Katalysatoren wohl stets erheblich überschritten werden. Tatsächlich sind die zur Vermehrung dieser Zentren benutzten Maßnahmen — „Misch"katalysatoren, geringe Zusatzmengen bestimmter „Aktivatoren", große Kornfeinheit — sämtlich auch Hilfsmittel zur Vermehrung von Lockerstellen. Nach der Methode der „dosierten Vergiftung" wurden an derart „aktivierten" Katalysatorflächen Messungen angestellt, die einen „aktiven" Bruchteil der Gesamtoberfläche von 2.10^{-4} bis 5.10^{-3} abschätzen ließen[1]). Man sieht, daß diese Ergebnisse mit den aus den Lockerstelleneigenschaften geschätzten Bruchteilen für nicht besonders aktivierte Oberflächen trefflich zusammenstimmen.

[1]) Man vgl. den Bericht von W. Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **41**, 523, 561 (1928), S. 530, nach Ergebnissen von Almquist und Black, Constable, Pease und Stewart.

Zusammenfassung.

Aus der allgemeinen Existenz von „Lockerstellen" im Inneren der Realkristalle ergibt sich das Vorhandensein von aktiven Oberflächenzentren (Oberflächenlockerstellen) unabhängig von katalytischen und Adsorptionstatsachen mit Notwendigkeit. Die Entstehung beider Arten von Kristallbaufehlern bei der Kristallbildung muß mit dem statistischen Charakter der Wachstumsvorgänge in Verbindung gebracht werden und ist von den Kristallisationsbedingungen abhängig. Es besteht die Möglichkeit, den Zustand der aktiv wirkenden Kantenbausteine äußerer Oberflächen vermittels der im Kristallinneren vorhandenen Kantenbausteine durch die „Abtrennungsarbeit" jener Lockerbausteine quantitativ zu charakterisieren, die für die Ionenleitung, bzw. die Selbstdiffusion maßgebend sind. Die namentlich aus optischen Daten bestimmte räumliche Konzentration der Lockerstellen ergibt für den „aktiven" Bruchteil nicht besonders aktivierter Oberflächen größenordnungsmäßig 10^{-5} bis 10^{-3} der Gesamtoberfläche, was mit Ergebnissen der dosierten Vergiftung von Katalysatoroberflächen befriedigend zusammenstimmt.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik.

DISKUSSION.

Herr Gustav F. Hüttig-Prag: Es interessieren hier sicher diejenigen Fälle, wo man die Bildung der aktiven Zentren ihrer Anzahl nach während des Entstehens der Kristalle zeitlich verfolgen kann. Zu solchen Untersuchungen sind die langsamen Übergänge des amorphen Zustandes in den kristallisierten, wie ihn gewisse Oxydhydrate zeigen, besonders geeignet. Die beiden Lichtbilder zeigen die Abhängigkeit der Aktivität von Eisenhydroxydniederschlägen in bezug auf die katalytische Wirksamkeit bei dem Wasserstoffperoxydzerfall. Auf der Abzissenachse ist das Alter der Präparate in Tagen eingetragen, während die Ordinate vom Ursprung nach oben gemessen proportional der katalytischen Wirksamkeit bzw. der Auflösungsgeschwindigkeit zu setzen ist. Auch die Auflösungsgeschwindigkeit und die Reaktionsfähigkeit zeigt parallele Verläufe. Diese Versuche sind von Herrn Dr. Zörner in meinem Institut ausgeführt worden.

Es fällt auf, daß diese Aktivitätswerte pendeln, um allmählich abzuklingen. Dies heißt in der Sprache des Herrn Taylor, daß die Zahl der Aktivitätszentren — oder in der Sprache des Herrn Smekal, daß die Zahl der Lockerstellen während des Alterns schwankt, um einem Minimalwert zuzustreben. Ich glaube, daß nur diese Vorstellungen auch hier eine plausible Erklärung zu geben vermögen. Insbesondere dürfte bei den Eisenoxydhydraten der Umstand belangvoll sein, daß diese Systeme sowohl in der Richtung gegen Hämatit, wie auch gegen Goethit altern können und ein Übertreten aus einer Alterungsreihe in die andere mit einer vorübergehenden Erhöhung der Aktivität verbunden sein dürfte. — Eine eingehende Mitteilung der Versuchsergebnisse soll in der nächsten Zeit in der Zeitschrift für anorg. und allg. Chem. erfolgen. (Figuren siehe nächste Seite.)

Herr H. Mark-Ludwigshafen: Man kann die von Herrn Smekal auf physikalischem Wege im Inneren eines Kristalles nachgewiesenen Störungsstellen auch röntgenographisch nachweisen. Herr Dr. Hengstenberg hat festgestellt, daß der Abfall der Reflexionsintensität mit steigender Ordnung bei vielen Metallen sehr wesentlich durch mechanische Deformation verstärkt wird. Man erhält durch die Gitterstörungen weniger Intensität in die Interferenzrichtungen und mehr diffus zwischen die Interferenzen gestreut, wie es die Theorie erwarten läßt. Wir sind dabei, diese Methode für eine quantitative Bestimmung von Gitterstörungen auszuarbeiten.

Ich möchte mir noch erlauben, eine Frage zu stellen, die vielleicht vielen von den Herren auf der Zunge liegt, die technisch mit Katalysatoren arbeiten. Jene „Verbesserungen" technischer Katalysatoren, die man durch Erhöhung der Aktivität der Stellen vorhersehen kann (Herabsetzung der Aktivierungswärme der Reaktion) führen meist zu einer außerordentlichen Erhöhung der Empfindlichkeit der Kontakte und sind daher praktisch nicht gangbar. Ebenso ist einer weiteren Vergrößerung der Gesamtoberfläche meist eine Grenze gesetzt durch gewisse praktische Anforderungen nach der mechanischen Festigkeit des Kontaktes. Hingegen erscheint die Möglichkeit einer Vergrößerung der Konzentration der

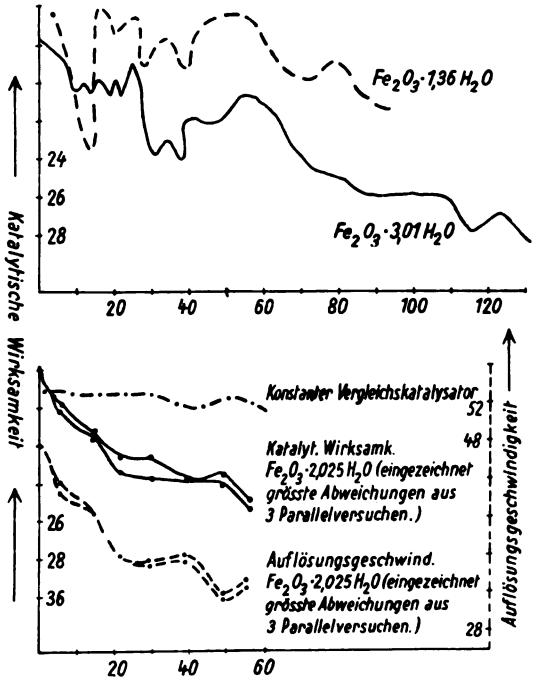
Digitized by Google

aktiven Stellen bei konstant gehaltener Aktivität und konstant gehaltener Gesamtoberfläche möglich. Ich möchte mir daher die Frage erlauben, ob man bei gegebener Aktivität der Störungsstellen und gegebenem Kontakt abschätzen kann, welche Zahl von Aktivitätszentren pro Flächeneinheit von diesem Gitter noch ertragen werden könnte, ohne daß es instabil zu werden beginnt.

Herr Volmer-Berlin: Die Existenz aktiver Stellen auf der Oberfläche von Katalysatoren zeigt sich am direktesten bei der elektrolytischen Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung. An einer Platindrahtelektrode entstehen sowohl anodisch wie kathodisch bei schwachen Strömen die Bläschen immer wieder an ganz bestimmten Punkten. Das sind die aktiven Stellen! Denn die elektrolytische Gasbildung ist ja mit einer Katalyse des Vorganges $2\,H^+ + 2\,\bar{e} = H_2$ notwendig verbunden.

Antwort des Vortragenden: Ich möchte Herrn Mark dazu beglückwünschen, daß ihm und Herrn Hengstenberg der Nachweis eines so deutlichen röntgenographischen Effektes von Abweichungen vom normalen spannungsfreien Kristallbau gelungen ist. Wenn ich recht verstanden habe, handelt es sich zunächst um eine Differenzmessung zwischen unverformtem und verformtem Realkristall, so daß eine Wirkung der Lockerstellen des spannungsfreien Kristallgitters aus dem allgemeinen Charakter der mit der Verformung einhergehenden Veränderungen des Röntgenbefundes indirekt erschlossen wird; eine einwandfreie röntgenographische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen dem Effekt der Lockerstellen allein und der zusätzlichen Wirkung des amikroskopisch-inhomogenen Spannungszustandes in der Lockerstellenumgebung verfestigter Kristalle wird von erheblicher Tragweite sein.

Zu der Frage von Herrn Mark bezüglich eine Abschätzungsmöglichkeit für die maximale „Verbesserung" eines Kontaktes von gegebener Beschaffenheit, Gesamtoberfläche und Festigkeit kann ich leider nur wenig Positives antworten. Die in meinem Vortrage gegebenen Abschätzungen gehen stets vom möglichst vollkommenen Kristall oder Pulverkörper aus, können also nur untere Grenzwerte für den Bruchteil der „aktiven" Oberfläche liefern. Alle Hilfsmittel zur künstlichen Vermehrung der Lockerstellen im Kristallinneren — geringe Fremdzusätze, plastische Verformung — steigern auch die Anzahl der Oberflächenzentren, doch scheinen die quantitativen Verhältnisse durchaus individueller Natur zu sein. Ich nehme



Alter des Niederschlages in Tagen.

an, daß eine Steigerung des aktiven Flächenbruchteils über Prozente hinaus nicht leicht erreichbar sein dürfte, vielleicht nicht einmal soviel.

Die interessanten Bilder von Herrn Hüttig scheinen mir charakteristisch zu sein für die Kristallentstehung aus einer sehr großen Anzahl bereits vorgebildeter Kristallkeime durch Zusammenlagerung; in diesem Falle können aktive Oberflächenzentren direkt in innerlich gelegene Lockerstellen übergehen, freilich wird die Anzahl der resultierenden Lockerstellen viel größer sein als jene von Kristallen, die durch ungestörtes Fortwachsen eines einzigen Keimes entstanden sind.

Herren G.-M. Schwab-München und E. Pietsch-Berlin:

DIE LOKALISIERUNG DER KATALYSATORWIRKUNG VOM STANDPUNKT DES EXPERIMENTS.

ZUR TOPOCHEMIE DER KONTAKTKATALYSE. III.

Wie in seinem Vortrag auf der Bunsentagung von H. S. Taylor*) ausführlich dargelegt wurde, ist eine Katalysatoroberfläche weder mit der makroskopischen Oberfläche des Materials identisch, noch ist sie unter Berücksichtigung ihrer mikrokristallinen Struktur als eine Summe homogener Gitterebenen im Langmuirschen Sinne aufzufassen, sondern sie besitzt Gebiete ausgezeichneter Aktivität, die „aktiven Zentren".

Dafür sprechen folgende experimentellen Argumente: Die Abweichungen der Gemisch-adsorption von der Langmuirschen Theorie, die Abhängigkeit der Adsorptionswärmen von der Adsorptionsdichte, die verschiedene Stärke der Wasserstoffadsorption in ihrem Einfluß auf verschiedene Reaktionen an Platin[1]), die Abhängigkeit der Aktivierungswärme von der Vorgeschichte des Katalysators[2]), die Erscheinungen der selektiven Katalyse und selektiven Vergiftung, der größere Einfluß von Verstärkung oder Vergiftung auf die Geschwindigkeiten gegenüber den Adsorptionen, die abnorme Lage des Oxydationsgleichgewichts aktiver Eisenatome[3]), die Beeinflussung der Aktivität durch Sinterung und Herstellungsbedingungen[4]).

Obgleich aus diesen Tatsachen eine Wirksamkeitsabstufung der Katalysatoratome zwingend hervorgeht, konnte doch seltsamerweise Langmuir, noch ehe man dies wußte, eine geschlossene Darstellung des zeitlichen Ablaufs heterogener Gasreaktionen auf die Annahme homogener Oberflächen gründen. Diese Kinetik beruht auf der von ihm unter dieser Annahme kinetisch abgeleiteten Ad-

*) H. S. Taylor, Ztschr. Elektrochem. 35, Heft der Bunsentagung (1929).

Digitized by Google

sorptionsisotherme für unimolekulare Schichten, die in ihrer allgemeinsten Form für den von einem Gase des Druckes p_n bedeckten Flächenbruchteil σ_n folgenden Ausdruck liefert:

$$\sigma_n = \frac{b_n p_n}{1 + b_m p_m + b_n p_n + b_o p_o + \dots}.$$

Hier bedeuten die b Adsorptionskoeffizienten, die p Gasdrucke, die Indices chemisch verschiedene Gase. Die Geschwindigkeitsgleichungen sind mit dieser Isotherme verknüpft durch die Vorstellung entweder des Reagierens der adsorbierten Gase proportional ihren Flächenkonzentrationen (Reaktion in homogener zweidimensionaler Phase) oder des Reagierens bei einem aliquoten Teil aller Stöße auf den freien bezw. vom Reaktionspartner besetzten Teil der Oberfläche (Stoßreaktionen).

Tabelle 1 gibt die so erhaltenen einzelnen Re-

Tabelle 1.*)

Fall:	Geschwindigkeitsgleichung	Untersuchte Beispiele
	1. Ein Ausgangsgas (Druck p).	
	1. Ohne Hemmung.	
I 1a	$dx/dt = kp$	$AsH_3 = As + \frac{3}{2}H_2$ an As; $PH_3 = P + \frac{3}{2}H_2$ an SiO_2; $HJ = \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}H_2$ an Pt; $SeH_2 = Se + H_2$ an Se; $CH_4 = C + 2H_2$ an C; $HCO_2H = H_2O + CO$ } an verschiedenen; $HCO_2H = H_2 + CO_2$ } Katalysatoren; $N_2O = N_2 + \frac{1}{2}O_2$ an Au; $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$ an Glas; $Cl^+ = Cl$ an Glas
I 1b	$dx/dt = \frac{kp}{1 + bp}$	$SbH_3 = Sb + \frac{3}{2}H_2$ an Sb; $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ an W (5)
I 1c	$dx/dt = k$	$HJ = \frac{1}{2}J_2 + \frac{1}{2}H_2$ an Au; $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ an W
	2. Mit Hemmung durch ein Reaktionsprodukt (Druck p').	
I 2a	$dx/dt = \frac{kp}{1 + b'p'}$	$N_2O = N_2 + \frac{1}{2}O_2$ an Pt; $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ an Mo (?)
I 2b	$dx/dt = \frac{kp}{p'}$	$NO = \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2$ an Pt; $NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ an Pt
I 2c	$dx/dt = \frac{kp}{bp + b'p'}$	C_2H_5OH $C_2H_4O + H_2$ an Cu
I 2d	$dx/dt = \frac{kp}{b'p' + b''p''}$	$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ an Pt u. W (kleine Drucke)
	II. Zwei Ausgangsgase (Drucke p und $\hat{p}$).	
	1. Ohne Hemmung.	
II 1a	$dx/dt = kp^m \cdot \hat{p}^n$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ an Porzellan; $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ an Cu (hohe Temp.) desgleichen an Ni (6); $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$ an Glas; $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ an Metall
II 1b	$dx/dt = \frac{kp\hat{p}}{(1 + \hat{b}\hat{p})^2}$	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ an Pt; $2H_2 + O_2 (+ S) = 2H_2O (+ H_2S)$ an S (7)
II 1c	$dx/dt = kp/\hat{p}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ an Pt (nied. Temp.); $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ an Pt („ „) desgleichen an SiO_2; $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ an Cu („ „); $H_2 + N_2O = H_2O + N_2$ an Pt; $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$ an metallischem Silikagel (8)
II 1d	$dx/dt = kp$	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ an Pt (hohe Temp.); $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ an Pt („ „)
	2. Mit Hemmung durch ein Reaktionsprodukt (Druck p').	
II 2	$dx/dt = \frac{kp}{1 + b'p'}$ oder $\frac{k\hat{p}}{1 + b'p'}$	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ an Pt
	III. Sonstige Fälle (Adsorption an qualitativ verschiedenen Bezirken und anderes).	
III a	$dx/dt = \frac{kpp'}{1 + b'p'}$	$2CO + O_2 = 2CO_2$ an SiO_2
III b	$dx/dt = kp$	$2CO + O_2 = 2CO_2$ an Al_2O_3, Au, Ni, Cu, NiO, CuO
III c	$dx/dt = \frac{kp}{1 + b'p'}$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ an Ag
III d	$dx/dt = k$	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ an Ca und CaH_2
III e	$dx/dt = \frac{kp}{1 + bp} \cdot \frac{p'}{1 + b'p'}$	$H_2 + N_2O = H_2O + N_2$ an Au; $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$ an W

*) Wegen der nicht mit Zitat versehenen Reaktionen vgl.[1]).

Digitized by Google

aktionstypen nebst den im ganzen zahlreichen, sie beweisenden, gemessenen Reaktionen an.

Die durch das reiche Material obenstehender Tabelle nachgewiesene Gültigkeit der Langmuirschen Kinetik setzt die Wirksamkeit in sich homogener Oberflächengebiete am Katalysator voraus. Dies darf indessen nicht im Langmuirschen Sinne einer homogenen Gesamtfläche aufgefaßt werden, da ja das Vorhandensein ausgezeichnet aktiver Gebiete aus dem eingangs aufgeführten Tatsachenmaterial folgt, wie Taylor gezeigt hat. Es müssen also die aktiven Zentren ihrerseits unter sich gleichartige, in sich homogene Gebilde sein. Theoretisch zeigt Constable[9]), daß auch von Zentren abgestufter Überschußenergie (und damit abgestufter Erniedrigung der Aktivierungswärme) nur die alleraktivsten Zentren infolge ihrer überragenden Reaktionsgeschwindigkeit kinetisch maßgebend sind. Die katalytisch wirksame Masse der Oberflächenatome ist also als in sich homogene Masse aufzufassen. Nimmt man zu den von Taylor entwickelte Vorstellungen die von Volmer und seiner Schule*) nachgewiesene zweidimensionale Beweglichkeit der Adsorbate sowie eine Reihe von nachweislich an Phasengrenzlinien verlaufenden Reaktionen (s. w. u.) hinzu, so drängt sich die von Cassel[52]) angedeutete und von uns[10]) ausführlich entwickelte Vorstellung auf, daß in sich homogene eindimensionale Diskontinuitäten der Oberfläche Ort der aktiven Atome und damit der katalytischen Wirksamkeit sind. Wie das dreidimensionale Gas an die Gesamtoberfläche des Katalysators, so strömt das zweidimensionale Gas an die aktiven Linien hin und reagiert dort.

Auf einen analogen Standpunkt stellt sich übrigens auch Garner, um seine merkwürdige Beobachtung zu deuten, nach der die „ersten" Adsorptionswärmen erst meßbare Zeit nach dem Adsorptionsakt frei werden. Er nimmt an, daß die zunächst locker adsorbierten Molekeln in diesem Zustande erst einen Weg in der Oberfläche zurücklegen müssen, ehe sie an den aktivsten Stellen mit meßbarer Adsorptionswärme gebunden werden. Auch Bodenstein[11]) nimmt neuerdings zur Deutung der Kinetik des Kontaktschwefelsäureprozesses an, daß das adsorbierte SO_3 die zweidimensionale Hindiffusion des Unterschußgases an die aktiven Linien behindert und so die Reaktion hemmt. Da wir aber zeigten[10]), daß Beimengung eines unidealen zweidimensionalen Gases zu dem stoßenden Gas in der stoßenden Phase (hier der Fläche) seine Stoßzahl auf die gestoßene Phase (hier die Linie) bei festgehaltenem Druck nicht beeinflußt, muß man sich vorstellen, daß die aktiven Linien von einer zweidimensionalen Atmosphäre capillarkondensierten Schwefeltrioxyds endlicher Breite umgeben sind, durch die das Unterschußgas gemäß seinem Flächenkonzentrationsgradienten hindurchdiffundiert.

*) Vgl. z. B. Volmer, Ztschr. Elektrochem. **35**, Heft der Bunsentagung (1929).

Von der Hypothese der Reaktion in aktiven Linien muß man zunächst fordern, daß sie hinsichtlich der erschöpfenden Deutung der Geschwindigkeitsgleichungen dasselbe leistet, was Langmuir und andere nach ihm unter der Annahme homogener Flächen erreicht haben. Es ist also zu zeigen, daß man durch gaskinetische Analyse der Vorgänge an eindimensionalen Phasengrenzen und in eindimensionalen Gasen zu denselben Folgerungen für die Reaktionskinetik kommt, wie unter Zugrundelegung zweidimensionaler Phasengrenzen und Phasen. Diese Prüfung haben wir[10]) eingehend durchgeführt, und es hat sich ergeben, daß in den dabei erhaltenen Systemen von Geschwindigkeitsgleichungen keine Gleichung auftritt, die nicht auch aus den Langmuirschen Annahmen hervorgeht und damit, wie wir oben gezeigt haben, durch Experimente weitgehend belegt ist, und daß umgekehrt alle Langmuirschen Gleichungen auch auf diesem Wege erhältlich sind.

Hiermit ist die kinetische Zulässigkeit der gemachten Annahme bewiesen, und wir gehen nunmehr dazu über, Erscheinungen aufzusuchen, bei denen sich Phasengrenzlinien als gegenüber dem Restmaterial energetisch und in ihrer Wirksamkeit ausgezeichnete Gebilde erweisen. Als eindimensionale Grenzen zweidimensionaler Phasen sind anzusehen:

Am Einzelkristall die natürlichen Kristallkanten. Sie trennen Kristallflächen verschiedener kristallographischer Orientierung und damit verschiedener Besetzungsdichte, Feldstärke und Feldstruktur.

An polykristallinem Material die Korngrenzen. Sie trennen bei chemisch einheitlichen Stoffen wiederum verschiedene Kristallflächen, bei Gemischen außerdem Flächen aus chemisch verschiedenem Material.

Schließlich kommen auf an sich homogenen Kristallflächen noch Störungsstellen in Frage, die durch Wachstumsstörungen oder mechanische Beanspruchung auftreten.

Alle diese linearen Gebilde genügen der Taylorschen Definition aktiver Zentren; ihre Atome (Ionen, Molekeln) sind mit einer geringeren „Zahl von Valenzen" an ihre Nachbarpartikeln gebunden, als Partikeln in vollständig ausgebildeten Gitterebenen. Sie besitzen demnach Überschußenergie, beziehungsweise sie üben, auf gleiche Abstände bezogen, stärkere Kräfte aus, als Gitterebenen. Adsorbierte Partikeln können demnach vorzugsweise im Felde dieser Linien entweder orientiert oder deformiert werden, wobei unter Deformation im weitesten Sinne jede innermolekulare Veränderung, also auch Dissoziation oder Ionisation, verstanden sei. Diese zwei Möglichkeiten bedingen zwei verschiedene Mechanismen der Katalyse. Im ersten Falle handelt es sich um eine Heraufsetzung der Keimbildungsgeschwindigkeit für entstehende Stoffe, im zweiten Falle um eine direkte Beeinflussung ihrer Entstehungsgeschwindigkeit durch Herabsetzung der Aktivierungswärme. Für die von allen Seiten fest-

Digitized by Google

gestellte Lokalisierung der Kupferoxydation an der Grenzlinie Cu/CuO hat Okayama[12]) zwischen beiden Mechanismen zu entscheiden gesucht, indem er die bei Oxydation mit Sauerstoff von Atmosphärendruck auftretende Übersättigung quantitativ bestimmte. Er findet Übersättigungen auf das 10^{20}- bis 10^{30}-fache und kommt zu dem Schlusse, daß bei einer derartigen Entfernung vom Gleichgewicht Keimbildungsschwierigkeiten nicht mehr vorhanden seien und daher die Herabsetzung der Aktivierungswärme ausschlaggebend sein dürfte. Es ist jedoch schwierig, eine Grenze für die zulässige Übersättigung anzugeben, da z. B. Estermann[13]) noch bei Übersättigungen von 10^{10} in Cadmiumdampf eine Vergrößerung der Keimbildungsgeschwindigkeit durch vorhandene Cadmiumkristalle feststellte. Wir werden die Frage weiter unten ausführlicher besprechen. Jedenfalls sind beide Mechanismen Funktionen der erhöhten Feldstärke, und es genügt daher, diese für die Grenzlinien nachzuweisen.

Kanten.

Hierfür gibt zunächst die Theorie des Kristallwachstums wertvolle Hinweise. Zur Deutung von Versuchen über orientierte Kristallabscheidung aus übersättigten Metalldämpfen (s. a. Volmer[14]), Volmer und Groß[15]) haben Volmer und Estermann[16]) die schon 1910 von Le Blanc und Schmandt[17]) versuchsweise vorgetragene Ansicht klar entwickelt, daß die Aufnahme einer Dampfmolekel in eine Gitterebene über den Zwischenzustand des zweidimensional beweglichen Adsorbats erfolgt. Die Keime neuer Gitterebenen entstehen dabei in der Adsorptionsschicht dadurch, daß die adsorbierten Molekeln entweder bei Stößen auf die alten Kristallkanten dort orientiert festgehalten werden oder bei Zusammenstößen in den Kristallflächen geordnete Aggregate bilden. Die Häufigkeit der Keimbildung in übersättigten Phasen hängt nach Volmer und Weber[18]) wesentlich von der aufzuwendenden Keimbildungsarbeit ab, die, wie zunächst für Tröpfchen berechnet wurde, der Grenzflächenspannung des zu bildenden Keims symbat und der vorliegenden Übersättigung antibat ist. Brandes[19]) hat diese Überlegungen auf Keime neuer Gitterebenen übertragen und für Keime in verschiedenen kristallographischen Lagen die Keimbildungsarbeiten über die Grenzflächen (-linien)-spannungen aus den Gitterkräften berechnet. Es ergibt sich, daß bei gegebener Übersättigung die Keimbildungsarbeit an den Kristallkanten ihrer Überschußenergie wegen geringer ist als anderswo, so daß die Gitterebenen im wesentlichen von den Kanten her ausgebildet werden.

Noch wirksamer als die Kanten sind naturgemäß unbeschädigte Kristallecken. So erklären sich Beobachtungen, wie sie etwa Kohlschütter und Good[20]) bei der elektrolytischen Metallabscheidung machen, daß nämlich in den aus einzelnen Oktaedern bestehenden Ästen der Bleibäume jeweils die Spitze eines Oktaeders als Keim für das orientiert aufwachsende nächste Oktaeder wirkt. (Gerade die Orientierung erweist, daß nicht die an der Spitze erhöhte Stromdichte allein wirksam ist.)

Noch deutlicher wird die keimbildende Wirksamkeit der Kanten in Fällen, wo infolge von Isomorphiebeziehungen (Ähnlichkeit von Gittertypus und Gitterabstand nach Grimm) orientiertes Aufwachsen gitterfremden Materials möglich ist. So finden Volmer und Weber[18]), daß Kaliumbromid-, Natriumnitrat- und Kaliumdichromat-Kriställchen, die auf Mineralkristallen aufwachsen, sich bevorzugt an den Rändern von Spaltflächen finden. In Fig. 1 zeigen wir mit freundlicher Genehmigung des Verfassers eine Aufnahme von Grimm[21]), die auf natürlichem Bleisulfid orientiert aufgewachsene Natriumbromidkristalle zeigt. Man sieht deutlich, daß die Mehrzahl der Kriställchen von einer linearen Diskontinuität des Minerals, kristallographisch einer Kante, aus aufgewachsen sind. Eine zweite, hier nicht wiedergegebene Aufnahme zeigt, daß bei Rubidiumbromid, für dessen größeren Gitterabstand Bleisulfid nicht mehr keimbildend (kenntlich an der Orientierung) wirkt, auch die Lokalisierung auf die Kanten verschwunden ist. Über das Aufwachsen gitterfremden Materials liegt weiterhin interessantes mineralogisches Material vor. Wir zeigen in Fig. 4 einen von uns aufgenommenen Kalkspatkristall*) mit scharf auf den Kanten lokalisierter Pyritaufwachsung.

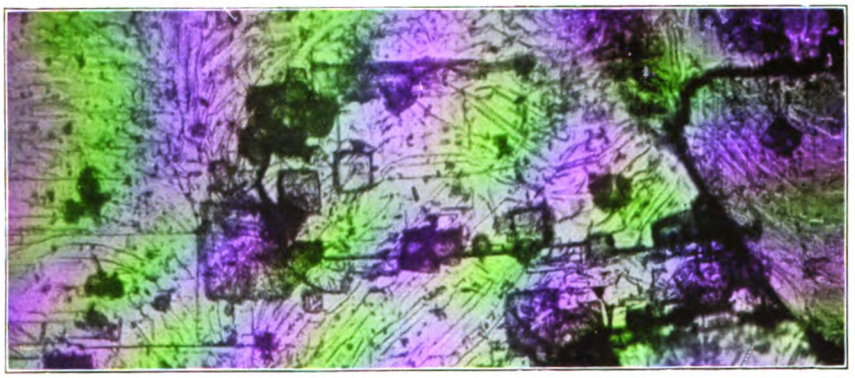


Fig. 1.

Die losere Bindung der Kantenatome an das Kristallgefüge zeigt sich nicht bloß in ihren Wirkungen auf die Umgebung, sondern noch deutlicher in ihrer eigenen Reaktivität, d. h. der stark erniedrigten Aktivierungswärme und damit hohen Geschwindigkeit von Reaktionen, an denen die Kantenatome selbst beteiligt sind. Die erhöhte Geschwindigkeit des

*) Für die leihweise Überlassung danken wir Herrn Prof. Bernauer ergebenst.

Digitized by Google

Austauschs von Kantenionen und Lösungsionen führt z. B. in Berührung mit einer Lösung, die das radioaktive Isotop dieser Ionen enthält, zu einer Anreicherung des Isotops in den Kanten, die wir an anderer Stelle[22]) als „Austauschadlineation" in den Versuchen von A. Eisner[23]) gefunden haben. Nachträglich finden wir in der unveröffentlichten Dissertation von Thimann[24]), die schon früher gleichfalls auf Paneths Anregung ausgeführt worden ist, ganz analoge Beobachtungen an natürlichen Kristallen. Nach O. v. Deines[25]) scheiden sich aus Wasserstoffpersulfidlösungen, der Stufenregel folgend, zunächst lange Nadeln monokliner Schwefels ab, der sich dann unter der Lösung langsam in rhombischen Schwefel umwandelt. Diese Umwandlung beginnt an den Kanten der Nadeln, denn solange der monokline Kristall noch klar und durchsichtig ist, scheidet sich bereits weiterhin gebildeter Schwefel in Form kleiner rhombischer Kriställchen (eine empfindliche Reaktion auf das Vorhandensein rhombischer Keime) auf seinen Kanten ab. Fig. 2 und 3 zeigen an für uns von Herrn v. Deines freundlichst hergestellten und von uns in auffallendem und durchfallendem Licht aufgenommenen Präparaten diese schöne Erscheinung. Nachdem E. Blasius[26]) 1885 gefunden hatte, daß an Eisenvitriol die Keime der Entwässerungsfiguren auf Spaltflächen, also Flächen geringster molekularer Feldstärke, seltener auftreten, als auf anderen Flächen, war zu erwarten, daß auch die Hydratentwässerung (Verwitterung) bevorzugt von den aufgelockerten Kanten ihren Ausgang nehmen würde. Es findet sich jedoch wenig Material hierüber in der mineralogischen Literatur, wohl weil selten frisch gewachsene, also unbeschädigte Kristalle, oft dagegen solche mit künstlich angeschliffenen Flächen zum Studium der Entwässerungsfiguren benutzt wurden. Ein schönes Beispiel, einen Kupfervitriolkristall mit vielen Entwässerungsfiguren, aber völlig entwässerten Kanten, finden wir indes (Fig. 5) bei Gaudefroy[27]). Wir konnten feststellen, daß dieser Effekt durch Einwerfen frischer Kupfersulfatkristalle in konzentrierte Schwefelsäure leicht und mit völliger Sicherheit reproduzierbar ist; vgl. 29).

Herr Eggert macht uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß nach seinen Beobachtungen das direkte Anlaufen belichteter Silberbromidkristalle in vielen Fällen von den Kristallkanten und -ecken ausgeht, weil das Photoelektron, das durch ein Lichtquant aus einem Bromion herausgeworfen wurde, solange vagabundiert, bis es an einer Kante oder Ecke ein für seine Anlagerung besonders geeignetes Silberion findet.

Unsere Überlegungen haben uns auch zu eingehenden eigenen Versuchen in bestimmter Richtung geführt, und es ist dem einen von uns (P.) in Gemeinschaft mit Kotowski und Berend[28]) gelungen, die Reaktivität der Kristallkanten besonders anschaulich und mit recht allgemeiner Gültigkeit nachzuweisen.

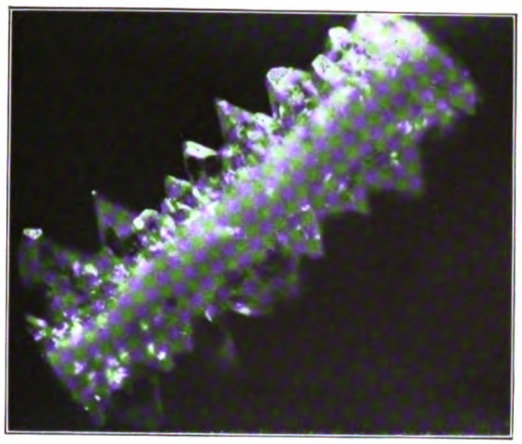


Fig. 2.

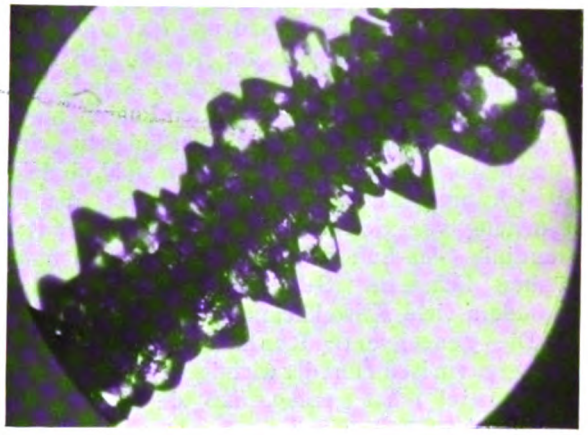


Fig. 3.

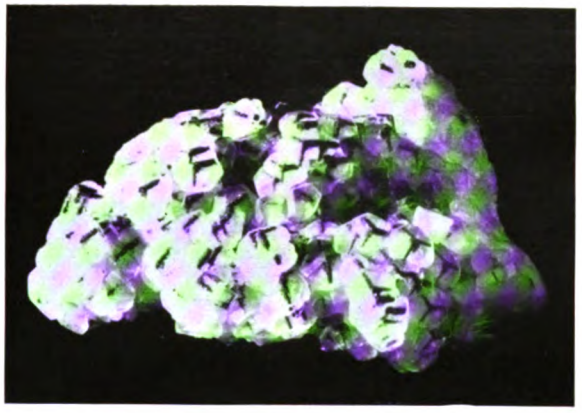


Fig. 4.

Belege dafür, daß die vorstehend nachgewiesene erhöhte Reaktivität den Kristallkanten insbesondere auch eine erhöhte katalytische Aktivität verleiht, werden wir weiter unten bringen.

Korngrenzen.

Wir gehen nunmehr zur Behandlung der obengenannten zweiten Art von reaktionsfähigen Linien über, der Korngrenzen, bzw. ihrer Schnittlinien mit der Oberfläche des Materials. An Stellen, an denen

Digitized by Google

verschieden orientierte Gitter zusammenstoßen, sind die randständigen Atome für schwächer an das Nachbargitter als an das Eigengitter gebunden anzusprechen und müssen daher Linien erhöhter freier Energie bilden. Man hat denn auch frühzeitig dem intergranularen Material eine vom Kornmaterial abweichende, etwa eine amorphe (Tammann, Rosenhain und Ewen[29]) Struktur zugeschrieben. Auch wenn man nicht so weit geht, sondern in den Korngrenzen nur Störungsgebiete von der Ausdehnung der Reichweite der atomaren Kräfte sieht (Sauerwald[30]), so bleibt doch die Überschußenergie der Korngrenzen sicher. Ihr direkter Nachweis liegt vor in Form der durch Vergleich der Gewichtsverluste grob- und feinkörnigen Materials erfolgten Feststellung eines höheren Dampfdruckes oder doch einer höheren Verdampfungsgeschwindigkeit des Materials an Korngrenzen [Rosenhain[31]), Sauerwald und Patalong[32])].

Es ergibt sich wieder der Schluß, daß Korngrenzlinien einerseits Orte bevorzugter Keimbildung in angrenzenden übersättigten dritten Phasen, anderseits Orte besonderer Reaktionsfähigkeit sind. Unter den ersten Gesichtspunkt gehört wohl, obgleich es sich um nicht-feste Phasen handelt, die Beobachtung von Schaum[33]), wonach die Phasengrenzlinie Glas-Luft in einer angrenzenden unterkühlten Schmelze (Salol oder m-Dinitrotoluol) besonders viele Kristallkeime hervorruft.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit der Korngrenzen ist für uns der wichtigere Gesichtspunkt. Langmuir[34]) hat gezeigt, daß sie eine thermodynamische Forderung ist. Würde man nämlich z. B. die heterogene Reaktion

$$CO_2 + CaO \rightleftarrows CaCO_3$$

als an allen Punkten der Oberfläche gleichmäßig ablaufend annehmen, so wäre sie formal als eine Adsorption nach der Isotherme S. 574 zu behandeln,

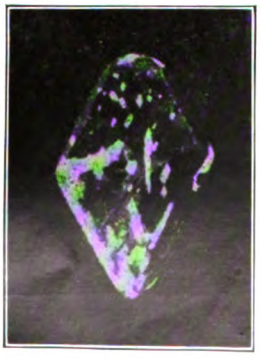


Fig. 5.

Fig. 6.

d. h. die Zusammensetzung der festen Phase (Adsorptionsdichte) wäre eine stetige Funktion des CO_2-Druckes. Dies gilt für Mischkristalle mit gemischter Oberfläche, für obige Reaktion aber verlangt die Phasenregel wegen der eindeutigen Relation Temperatur-Druck die Koexistenz zweier Phasen beliebigen Mengenverhältnisses. Man kann dieser Forderung nur genügen, wenn man Reaktion nur an einer Phasengrenzlinie $CaO/CaCO_3$ von bestimmtem Gleichgewichtsdruck zuläßt.

Wichtiger als diese auf die nächste Nähe des Gleichgewichts beschränkte statistische Betrachtung ist aber der direkte Nachweis von Korngrenzreaktionen durch kinetische Beobachtungen. Auf einer in Fig. 6 wiedergegebenen Aufnahme von Feitknecht[35]), der die langsame Oxydation von Kupfer in Sauerstoff untersuchte, erkennt man deutlich einen Kupferkristalliten, dessen Fläche blank geblieben ist, während seine Korngrenzen und das ihn umgebende feinerkörnige Material stark oxydiert sind. Herrn Feitknecht haben wir für die freundliche Überlassung der Platte zu danken.

Wenn wir einen Augenblick die Beschränkung auf Korngrenzlinien fallen lassen und auch Korngrenzflächen in die Betrachtung einbeziehen, so zeigt sich die postulierte Lokalisierung der Reaktionen als allgemeines Gesetz bei der außerordentlich großen Zahl von Umwandlungs- und Dissoziationsreaktionen, bei denen neue feste Phasen entstehen. Es seien als Auswahl genannt die Reaktionen:

$Ag_2O = \mathbf{2\,Ag} + \frac{1}{2}\,O_2$ [G. N. Lewis[36])],

$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O = \mathbf{CuSO_4} + 5\,H_2O$ [Gaudefroy[37])],

$AgMnO_4 =$ etwa $\mathbf{AgMnO_3} + \frac{1}{2}\,O_2$ [Sieverts und Teberath[38])],

S (monoklin) $=$ **S (rhombisch)** [Fraenkel und Goetz[39])],

HgJ_2 (rot) $=$ **HgJ_2 (schwarz)** [Kohlschütter[40])],

$CuO + H_2 = \mathbf{Cu} + H_2O$ [Pease und Taylor[41])],

$NiO + H_2 = \mathbf{Ni} + H_2O$ [z. B. Hughes und Bevan[42])],

$3\,Ca + N_2 = \mathbf{Ca_3N_2}$ [v. Antropoff und Germann[43])],

$2\,KMnO_4 = K_2O + \mathbf{2\,MnO_2} + 1\frac{1}{2}\,O_2$ [Roginsky und Schulz[44])].

In allen diesen Reaktionen entsteht die neue Phase (in den Gleichungen durch halbfetten Satz bezeichnet nur dort, wo sie an die alte angrenzt, nicht aber im Innern der alten Phase. Ihre Entstehungsgeschwindigkeit steigt zunächst und fällt dann wieder mit der Gesamtgrenzfläche. Im zuletzt genannten Falle ist das durch entsprechende kinetische Durchrechnung vollständig bestätigt worden.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daß die Autokatalyse in diesen Fällen einfach dadurch zustande kommt, daß das Reaktionsprodukt als Keim für die Abscheidung des weiterhin zu bildenden wirkt, also lediglich durch Steigerung der Ordnungsgeschwindigkeit. In einer ganzen Reihe von Fällen — insbesondere bei der Schwefelumwandlung[39]) — dürfte es auch so sein, jedoch sprechen viele Argumente dafür, daß in anderen Fällen auch die geringere Aktivierungswärme der Reaktion lockerer Korngrenzenatome in Frage kommt. Insbesondere zeigt sich, daß die Reaktionsprodukte durch andere Katalysatoren ersetzbar sind, und zwar teilweise durch solche, an denen orientierte Abscheidung, also

Digitized by Google

bloße Keimbildungserleichterung, des Gitteraufbaus wegen sicher nicht möglich ist. So sind bei Lewis[36]) statt Silber auch Platin und Braunstein (!) wirksam, bei Sieverts und Teberath[38]) statt der Zersetzungsprodukte Bimsteinpulver, bei v. Antropoff und Germann[43]) statt Ca_3N_2 Natrium, bei Roginsky und Schulz[44]) endlich, was besonders bezeichnend ist, alle dunkelgefärbten Oxyde. Man kann den Schluß nicht umgehen, daß die Aktivierung des festen Ausgangsstoffs eben nur dort, wo er an solches Fremdmaterial angrenzt, genügend leicht, d. h. häufig, erfolgt.

Wir haben diese nicht an Korngrenzlinien, sondern an Korngrenzflächen stattfindenden Vorgänge deshalb so ausführlich besprochen, weil man wohl ohne weiteres berechtigt ist, auf die bisher weniger studierten Fälle, wo derartige Vorgänge auf das zweidimensionale System mit seinen Grenzlinien beschränkt sind, dieselben Gesichtspunkte und Erkenntnisse zu übertragen. Z. B. finden Garner, Mc Kie und Knight[45]) für Alkohole an Kohle bei kleinen Konzentrationen die in Fig. 7 wiedergegebenen Adsorptionsisothermen, also bis zu unimolekularer Belegung (man beachte den Einfluß des größeren Molekelquerschnitts beim sekundären Amylalkohol!) Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung von der Adsorptionsdichte*). Die vollständige Anologie mit der Langmuirschen Vorstellung von der Karbonatdissoziation springt in die Augen, und es entsteht die Vorstellung des autokatalytischen Wachsens von Adsorbatinseln durch Adlineation an ihren Umgrenzungen. (Möglicherweise führt dies auf einen Weg, das Ansteigen erster Adsorptionswärmen mit der Besetzungsdichte zu deuten; eine Experimentaluntersuchung hierüber ist im Gange). Palmer[47]) hat dünne Kupferoxydfilme mit Kohlenoxyd und mit Wasserstoff reduziert und gezeigt, daß diese Reaktion, auch wenn sie, wie in seiner Anordnung, auf zwei Dimensionen beschränkt ist, nur an der Korngrenzlinie Cu/CuO verläuft. Ob das Kupfer dabei das Oxyd oder das Reduktionsmittel aktiviert, kann natürlich ohne weitere Erfahrung nicht entschieden werden.

Die eigentlich katalytische Wirksamkeit der Korngrenzen soll wieder unten gesondert besprochen werden.

Störungsstellen.

Wir kommen nun zu der dritten Art aktiver Gebilde, den Störungsstellen. Daß auch diese keimbildend wirken können, ist eine alte Erfahrung, für die beispielsweise Volmer und Weber[18]) allerlei Material anführen, darunter die Ausscheidung von Kristallen aus übersättigten Lösungen an Kratzstellen auf Glimmer. Ebenso ist längst bekannt, daß

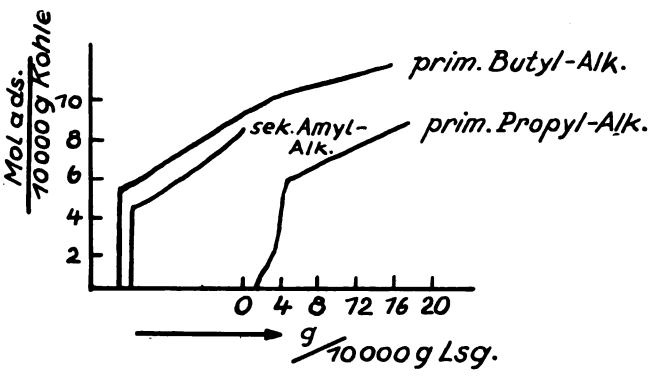


Fig. 7.

Störungsstellen Ausgangspunkt chemischer Veränderungen sein können. So schreibt schon Faraday[48]):

„As a curious illustration of the influences of mechanical forces over chemical affinity, I will quote the refusal of certain substances to effloresce when their surfaces are perfect, which yield immediately upon the surface being broken. If crystals of carbonate of Soda or sulfate of Soda having no part of their surfaces broken be preserved from external violence, they will not effloresce. I have thus retained crystals of carbonate of Soda perfectly transparent and unchanged from September 1827 to January 1833; and crystals of sulfate of Soda from May 1832 to the present time, November 1833. If any part of the surface were scratched or broken*), the efflorescence began at that part*), and covered the whole. The crystals were merely placed in evaporating basins and covered with paper." Ebenso erwähnen Rakusin und Brodsky[49]) den Einfluß von Beschädigungen auf die Entwässerung von Borax. Einige eigene Versuche über chemische Vorgänge an Störungsstellen natürlichen und künstlichen Ursprungs an Kristallen hat der eine von uns (P.) zusammen mit Kotowski und Berend angestellt[28]).

Katalyse an aktiven Linien.

Wir haben absichtlich aus der bisherigen Betrachtung alle die Anzeichen fortgelassen, die direkt auf eine katalytische Wirksamkeit der besprochenen Diskontinuitäten gegenüber einer Reaktion hindeuten, an der sie nur als echte Ostwaldsche Katalysatoren teilnehmen. Wir haben indessen eine Fülle von Gründen gefunden, die eine solche Wirksamkeit erwarten lassen, und wollen nun prüfen, inwieweit das bisher bekannte Material diese Erwartung rechtfertigt.

Zunächst sei der einfachste, insbesondere für Einstoffkatalysatoren wichtige Fall besprochen, die Lokalisierung der Katalyse an Kristallkanten. Aus dieser Vorstellung ergeben sich ganz bestimmte Folgerungen über den Zusammenhang zwischen Aktivität und Korngröße**). Wenn ein Pulver aus n Kristallen von der Kantenlänge

*) Nach anderer Methode — Konzentrationsmessung interferometrisch statt aus Oberflächenspannungen — können zwar Garner und Kingman[46]) diese abnorme Isotherme nicht reproduzieren, können jedoch selbst nicht angeben, welcher Methode größeres Vertrauen gebührt.

*) Gesperrt von den Autoren.

**) Die folgende Überlegung ist unter Mitwirkung von Frl. E. Cremer entstanden.

Digitized by Google

x in $\frac{n}{a^3}$ ihnen ähnliche Kristalle der Kantenlänge ax (a ein echter Bruch) zerkleinert wird, so steigt die Summe aller Flächen von α n x^2 auf $\alpha \frac{n}{a} x^2$, wo α ein von der Kristallform abhängiger Faktor (beim Würfel gleich 6) ist. Die Summe aller Kantenlängen steigt gleichzeitig von β n x auf $\beta \frac{n}{a^2} x$, wo β wieder ein geometrischer Faktor (beim Würfel gleich 12) ist. Bei Verkleinerung des mittleren Korndurchmessers eines Kristallpulvers um den Faktor a steigt also die Gesamtoberfläche um denselben Faktor a, die Gesamtlänge aller Kanten dagegen um a^2. Aus der Änderung einer Reaktionsgeschwindigkeit mit der Korngröße des katalysierenden Pulvers läßt sich demnach entscheiden, ob die Reaktion an der Gesamtoberfläche oder nur an den Kanten der Kriställchen verläuft.

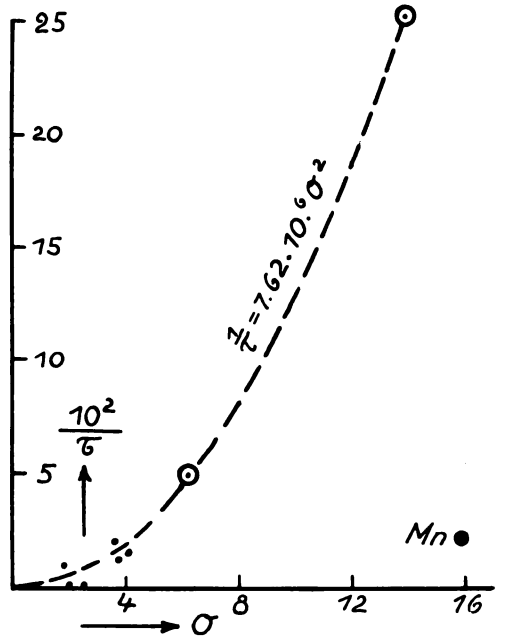


Fig. 8.

O. Schmidt[50]) hat hierfür verwendbare Messungen an aus Nickelkarbonat reduzierten Nickelkatalysatoren angestellt. Er hat die spezifische Oberfläche aus der Lösungsgeschwindigkeit in Säure ermittelt, eine Methode, die wegen Gültigkeit der Nernst-Brunner-Noyesschen Gesetze einwandfrei ist. Die Korngröße wurde durch Änderung des Ausgangsmaterials oder aber der Reduktionstemperatur variiert. Außerdem hat er die Halbwertszeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von Zimtsäure-Äthylester an denselben Pulvern unter festgehaltenen Bedingungen gemessen. Die Halbwertszeit ist bei allen einfachen kinetischen Gleichungen das reziproke Maß der Reaktionsgeschwindigkeit. Trägt man also die reziproke Halbwertszeit gegen die spezifische Oberfläche auf, so muß sich im Falle einer Flächenreaktion eine Gerade ergeben, im Falle einer Kantenreaktion aber eine Parabel, da, wie oben gezeigt, die Summe aller Kanten mit dem Quadrat der Oberfläche steigt. Schmidt hat für zwei aus demselben Nickelkarbonat durch Reduktion bei 300° bzw. 500° gewonnene Präparate den Proportionalitätsfaktor p zwischen Geschwindigkeit und Oberfläche $\left(\frac{1}{p} = O\tau\right)$ zu $3{,}82 \cdot 10^{7}$ bzw. $7{,}4 \cdot 10^{7}$ berechnet. Er hält den Unterschied für innerhalb der Fehlergrenzen liegend und schließt auf das Vorliegen einer Flächenreaktion.

Aus der in Fig. 8 erfolgten graphischen Darstellung ersieht man indessen, daß diese beiden einem Präparat angehörigen Punkte sehr befriedigend auf einer Parabel liegen. Die Proportionalitätsfaktoren $\frac{1}{p}$ der Kantengleichung

$$\frac{1}{p} = O^2 \tau$$

lauten nach dieser Berechnung für diese Punkte $7{,}72 \cdot 10^{6}$ bzw. $7{,}52 \cdot 10^{6}$, stimmen also über Erwarten gut überein. Auch die Punkte für aus anderen Nickelkarbonaten erhaltene Katalysatoren liegen noch roh auf derselben Kurve mit Ausnahme eines einzigen bei $16 \cdot 10^{4}$ $\frac{cm^2}{g}$, den Schmidt selbst wegen starker Mangan-Verunreinigung verwirft.

Während Schmidts Messungen für die Wasserstoffadsorption Proportionalität mit der Fläche des Katalysators liefern, geht also, wie gezeigt, aus seinen Geschwindigkeitsmessungen hervor, daß der in der Fläche adsorbierte Wasserstoff nur an den Kanten zur Reaktion kommt.

Weitere Versuche über diese Frage sind von uns in Angriff genommen worden. Mittlerweile hat der eine von uns (S.) in Gemeinschaft mit Stauffer den Versuch unternommen, durch direkte Beobachtung des Hydroperoxydzerfalls an Makrokristallen von schwerlöslichen Mineralien in wäßriger Lösung und von frisch gezogenen Salzkristallen in ätherischer Lösung eine derartige Lokalisierung der Katalyse zu finden. Es zeigte sich tatsächlich in beiden Fällen, daß es neben Stoffen, deren ganze Oberfläche wirksam ist (typischen Katalysatorsubstanzen, wie MnO_2 u. ä.), solche gibt, bei denen eine Zerlegung des Hydroperoxyds bei aller Kritik nur an Kristallkanten beobachtbar ist. Es sind dies Baryt, Gips, Disthen, Coelestin, Turmalin in Wasser, Kaliumbromid und Kaliumbikarbonat in Äther. Die Beobachtungen sollen fortgesetzt werden.

Die katalytische Wirksamkeit von Korngrenzen ist für Zweistoffkatalysatoren bereits vor einiger Zeit von Cassel[51]) angenommen worden. Er stellt sich vor, daß die Reaktionspartner an zwei verschiedenartigen Flächen adsorbiert werden und an deren gemeinsamer Grenze miteinander zur Reaktion kommen. Einige experimentelle Fälle, in denen Gaskatalysen an Korngrenzen beobachtet worden

Digitized by Google

waren, haben wir in einer früheren Arbeit[10]) bereits angeführt. Es handelt sich um die von Volmer und Adhikari studierte Bildung von Mercurijodid an der Grenzlinie Quecksilber/Mercurijodid, ferner um die Wasserbildung an den Grenzlinien Nickel/Nickeloxyd und Kupfer/Kupferoxyd. In dem zuletztgenannten Fall soll zu der zwischen F. E. Smith und Benton[52]) viel erörterten Frage, ob das stabile Kupferoxyd oder ein metastabiles intermediäres Oxyd die Zwischenstufe bildet, keine Stellung genommen werden; für uns ist in beiden Fällen nur die Tatsache der Lokalisierung der Reaktion an der Phasengrenze von Belang.

Ein besonders schönes Beispiel einer von einer Korngrenzlinie im weiteren Sinne ausgeübten Katalyse stellen die Beobachtungen dar, die v. Antropoff[53]) im Bredigschen Laboratorium bereits 1908 über die pulsierende Hydroperoxyd-Zersetzung an Quecksilber angestellt hat. Das Pulsieren kommt folgendermaßen zustande: Zunächst überzieht sich, ohne daß Sauerstoff auftritt, die Quecksilberoberfläche mit einer dünnen, hellgelben, glänzenden Haut eines intermediären Oxyds. An irgendeiner Stelle zerreißt diese Haut plötzlich, und im gleichen Augenblick beginnt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung. Zuweilen sieht man Fetzen der Oxydhaut, von einem Kranz aufsteigender Gasblasen umgeben, durch das Gesichtsfeld schwimmen. Die Sauerstoffentwicklung setzt in dem Augenblick aus, in dem das letzte Stück der Haut verzehrt ist, und an der nun wieder metallisch blanken, homogenen Oberfläche der Vorgang von neuem beginnt. Von Antropoff faßt seine Beobachtungen in dem Satze zusammen, daß die gesamte Sauerstoffentwicklung proportional der Längenausdehnung der Grenzlinien der Haut ist, die das Quecksilber intermittierend überzieht. In dieselbe Richtung weisen auch Versuche von Wright[54]), die findet, daß Silber den Hydroperoxydzerfall erst dann gut katalysiert, wenn es durch Vorbehandlung mit Salpetersäure teilweise oxydiert worden ist.

Für die katalytische Wirksamkeit von Störungsstellen endlich sprechen die landläufigen Erfahrungen über das Reiben mit dem Glasstab an der Wand. Fricke[55]) z. B. kann dadurch Kohlendioxyd aus übersättigten Lösungen an Kratzlinien zur Abscheidung bringen.

Für die Hydroperoxydspaltung an Kristallen ist nach den Beobachtungen des einen von uns (S.) mit Stauffer die bevorzugte oder die völlige Lokalisierung an Störungsstellen (Bruchstellen, Wachstumsanomalien) auch an sich inaktiver Kristalle eine ganz allgemeine Erscheinung sowohl bei wäßrigem als bei ätherischem Hydroperoxyd.

Nachdem wir früher[10]) gezeigt haben, daß die Lokalisierung der Katalysatorwirkung an linearen Diskontinuitäten erlaubt und plausibel ist, haben wir hier gesehen, daß eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Tatsachen diese Annahme wahrscheinlich machen, und es ist zu erwarten, daß in dieser Richtung unternommene Versuche noch mehr direkte Beweise für sie liefern werden.

Zusammenfassung.

Es sind Argumente gesammelt worden, die zeigen, daß Kristallkanten, Korngrenzlinien und Störungsstellen infolge erhöhter Feldwirkung erhöhte Keimbildungsgeschwindigkeit, erhöhte Reaktionsfähigkeit und damit erhöhte katalytische Wirksamkeit besitzen.

Literatur.

[1]) Schwab, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Berlin: Julius Springer 1928, Band 7, Seite 276, s. besonders Seite 300.
[2]) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **108**, 105 (1925).
[3]) Almquist und Black, Journ. Am. Soc. **48**, 2814, 2820 (1926).
[4]) Constable, Proc. Roy. Soc. A **107**, 270 (1925); **110**, 283 (1926).
[5]) Kunsman, Journ. Am. Soc. **50**, 2100 (1927).
[6]) Rideal, Journ. Chem. Soc. **121**, 309 (1922).
[7]) Norrish und Rideal, Journ. Chem. Soc. **123**, 1689 (1924).
[8]) Reyerson und Swearingen, Journ. Am. Soc. **50**, 2872 (1928).
[9]) Constable, Proc. Cambridge Soc. **24**, 303 (1928); Proc. Roy. Soc. A **108**, 355 (1925).
[10]) Schwab und Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 385 (1928); Ztschr. Elektrochem. **35**, 135 (1929); Chem.-Ztg. **52**, 1004 (1928).
[11]) Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 245 (1929).
[12]) Okayama, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **31**, 93, 95 (1928); Ztschr. Elektrochem. **34**, 294 (1928).
[13]) Estermann, Ztschr. Elektrochem. **31**, 441 (1925).
[14]) Volmer, Ztschr. Physik **5**, 31 (1921).
[15]) Volmer und Groß, Ztschr. Physik **5**, 188 (1921).
[16]) Volmer und Estermann, Ztschr. Physik **7**, 13 (1921).
[17]) Le Blanc und Schmandt, Ztschr. Elektrochem. **16**, 114 (1910); Ztschr. physikal. Chem. **77**, 632 (1911).
[18]) Volmer und Weber, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 277 (1926).
[19]) Brandes, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 196 (1927).
[20]) V. Kohlschütter und Good, Ztschr. Elektrochem. **33**, 277 (1927).
[21]) Grimm, Ztschr. Elektrochem. **30**, 467 (1924).
[22]) Schwab und Pietsch, Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 262 (1929).
[23]) Eisner, Über den kinetischen Austausch an der Oberfläche natürlicher und künstlicher Krystalle, Dissert. Berlin 1926.
[24]) Thimann, Über den kinetischen Austausch an der Oberfläche von Kyrstallen, Dissert. Hamburg 1924.
[25]) v. Deines, Lieb. Annalen **440**, 213 (1924).
[26]) Blasius, Ztschr. Krst. **10**, 221, (1885).
[27]) Gaudefroy, Bl. Soc. franç. Minéralogie **42**, 284 (1919).
[28]) Pietsch, Kotowski und Berend, Ztschr. Elektrochem., **35**, 582 (1929); Ztschr. physikal. Chem. B, im Druck.
[29]) Rosenhain und Ewen, Journ. Inst. Metals **2**, 149 (1912).
[30]) Sauerwald, Koll.-Ztschr. **42**, 242 (1927).
[31]) Rosenhain, Ztschr. Metallographie **3**, 276 (1913).
[32]) Sauerwald und Patalong, Ztschr. Physik **41**, 355 (1927).
[33]) Schaum, Ztschr. anorgan. Chem. **120**, 241 (1922)
[34]) Langmuir, Journ. Am. Soc. **38**, 2263 (1916).
[35]) Feitknecht, Ztschr. Elektrochem. **35**, 142 (1929).
[36]) G. N. Lewis, Ztschr. physikal. Chem. **52**, 310 (1905).
[37]) Gaudefroy, Compt. rend. **156**, 1387 (1913).
[38]) Sieverts und Teberath, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 463 (1922).

Digitized by Google

[39]) Fraenkel und Goetz, Z. anorg. Ch. **144**, 45 (1925).
[40]) V. Kohlschütter, Kolloidchem. Beihefte **24**, 319 (1927).
[41]) Pease und H. S. Taylor, Journ. Am. Soc. **43**, 2179 (1921).
[42]) Hughes und Bevan, Proc. Roy. Soc. A **117**, 101 (1928).
[43]) Von Antropoff und Germann, Ztschr. physikal. Chem. A **137**, 209 (1928).
[44]) Roginsky und Schulz, Ztschr. physikal. Chem. A **138**, 21 (1928).
[45]) Garner, Mc Kie und Knight, Journ. physical Chem. **31**, 641 (1927); s. auch Garner, Trans. Faraday Soc. **22**, 459 (1926).
[46]) Garner und Kingman, Trans. Faraday Soc. **25**, 24 (1929).
[47]) Palmer, Trans. Am. Elektrochem. Soc. **51** (1927).
[48]) Faraday, Experimental Researches, Seite 109 in: Everymans Library Edition.
[49]) Rakusin und Brodsky, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1346 (1926).
[50]) O. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 236 (1925).
[51]) Cassel, Naturw. **14**, 103 (1926).
[52]) vgl. hierzu F. E. Smith, Journ. physical Chem. **32**, 719 (1928).
[53]) Von Antropoff, Ztschr. physikal. Chem. **62**, 567 (1908).
[54]) Wright, Trans. Faraday Soc. **29**, 539 1928).
[55]) Fricke, Ztschr. Elektrochem. **29**, 44 (1923).

München und Berlin, Ostern 1929.

Diskussion siehe Seite 584.

Herren E. Pietsch, A. Kotowski und Fräulein G. Berend-Berlin:

EXPERIMENTELLER NACHWEIS DER ADLINEATION DURCH TOPOCHEMISCHE REAKTIONEN.

Hinsichtlich der dieser experimentellen Studie zugrunde liegenden theoretischen Überlegungen sei auf die Arbeiten verwiesen, die der eine von uns zusammen mit G.-M. Schwab[1]) ausgeführt hat. Hier sei nur die Haupttatsache unterstrichen: Als eigentlicher Sitz katalytischer Aktivität wurden eindimensionale Grenzen zweidimensionaler Phasen erkannt und als solche vorzugsweise Kristallkanten, Korngrenzen und Störungsstellen angesprochen.

Während an anderer Stelle von dem einen von uns zusammen mit G.-M. Schwab[2]) die kinetische Zulässigkeit dieser Hypothese, sowie die Möglichkeiten der energetischen Wirksamkeit der Kristallkanten, Korngrenzen und Störungsstellen an Hand des in der Literatur vorliegenden experimentellen Materials aufgewiesen worden sind, haben wir uns in dieser Arbeit die Aufgabe gestellt, den experimentellen Nachweis der Adlineation an Kristallkanten und Störungsstellen zu erbringen und damit den ausgezeichneten energetischen Charakter derselben dadurch zu erweisen, daß wir an ihnen, und zwar im besonderen an Kristallkanten, chemische Reaktionen zum Ablauf brachten.

Da nach den fundamentalen Überlegungen von M. Volmer und seinen Mitarbeitern, besonders von H. Brandes[3]), zum Kristallwachstum die Keimbildungsarbeit an den Kanten infolge der dort vorhandenen Energieverhältnisse geringer als an anderen Stellen ist und da Störungsstellen nur unter Aufwendung der Lückenbildungsarbeit auf an sich homogenen Kristallflächen entstehen können, so stellen also Kanten und Störungsstellen gegenüber der homogenen Fläche Felder ungesättigten Charakters dar, und man kann das Wesen der erhöhten Reaktionsfähigkeit gegenüber chemischen Umsetzungen darin erblicken, daß jene Stellen durch Herabsetzung der Aktivierungswärme für die primäre Reaktion ausgezeichnet sind. Diese so primär auf der Kante ausgebildete Reaktionsproduktslinie wird nun ihrerseits erstens als Keim für den Fortgang der Reaktion wirken, die von dort aus auf die Fläche übergreifen wird; ferner wird sie als Keim für die „Entwicklung" desjenigen Reaktionsprodukts wirken, das, in homogener Flüssigkeitsphase infolge geringer Löslichkeit des Kristalls gebildet, sich aus der Lösung abscheiden wird. Diesen Vorgang einer Adlineationsreaktion konnten wir tatsächlich auf mikroskopischem Wege an einer ganzen Reihe von Fällen beobachten, die sämtlich dadurch ausgezeichnet sind, daß das dem Kristall aufsitzende Reaktionsprodukt eine gegenüber dem Ausgangskristall gut kontrastierende Färbung besitzt. Die nachher im einzelnen zu beschreibenden Reaktionen wurden sämtlich so ausgeführt, daß der Kristall mit seinem Reaktionspartner in einer Flüssigkeit zusammengebracht wurde, in der wohl der Reaktionspartner löslich, der Kristall sowie das Reaktionsprodukt dagegen schwer löslich waren. In einigen Fällen wurden die Umsetzungen zwischen den Kristallen und dem dampfförmigen Reaktionspartner verfolgt. Das Ergebnis war in beiden Fällen das gleiche. Die Beobachtung erfolgte auf mikroskopischem Wege.

In allen untersuchten Fällen — die wohlgemerkt kein ausgewähltes Material darstellen, wir möchten vielmehr diesem Reaktionstypus Allgemeingültigkeit zuschreiben — erscheint die Reaktion primär an den Kanten lokalisiert und greift dann fortschreitend auf die Fläche über. Hierbei sind aber, ganz entsprechend ihrem kristallographischen Charakter, die verschiedenen Flächen durchaus ungleichwertig. Diese Tatsache ist durch reiches mineralogisches Material belegt, es sei nur auf die Versuche über Anfärbbarkeit von Flächen verwiesen, die durchaus den Zusammenhang mit der Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen:

[1]) G.-M. Schwab und E. Pietsch, I. Ztschr. physikal. Chem. B **1**, 385 (1928); Ztschr. Elektrochem. **35**, 135 (1929); Chem.-Ztg. **52**, 1004 (1928); II. Ztschr. physikal. Chem. B **2**, 262 (1929).
[2]) G.-M. Schwab und E. Pietsch, Ztschr. Elektrochem. B **35**, 573 (1929).
[3]) Vgl. besonders H. Brandes, Ztschr. physikal. Chem. **126**, 196 (1927).

Digitized by Google

Richtung größter Wachstumsgeschwindigkeit und Richtung größter Färbbarkeit gehen antibat.

Eine eingehende Beschreibung des experimentellen Materials, sowie eine Wiedergabe der von den Reaktionen gemachten photographischen Aufnahmen erfolgt an anderer Stelle[1]). Hier sollen nur kurz die Hauptergebnisse gebracht werden:

Die untersuchte Reaktion zwischen Kaliumchromat-Kristallen und konzentrierter Schwefelsäure verläuft unter Bildung von CrO_3, das sich mit seiner rotbraunen Färbung gut gegen die gelben K_2CrO_4-Flächen abhebt. Die sehr dunkel erscheinenden Randzonen der Kristalle sind die durch die Belichtung bedingten Schattengebiete, die mehr oder weniger bei allen Aufnahmen wiederkehren und wohl von der eigentlichen Reaktionszone zu unterscheiden sind. Die CrO_3-Bildung setzt als zarter rotbrauner Strich auf der Kante des Kristalls an und greift, wie an einem etwa 20 Sekunden später aufgenommenen Stadium gezeigt werden konnte, rasch auf die Fläche über. Diese Reaktion ist ganz besonders gut geeignet, das Adlineationsphänomen zu zeigen.

Die Reaktion zwischen $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Kristallen und H_2S in alkoholischer bzw. alkoholisch-ätherischer Lösung verläuft unter Bildung des schwarzbraunen CuS an den Kanten. Den charakteristischen Fortschritt der Reaktion kann man eindeutig bei folgender Versuchsanordnung erkennen: Ein $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Kristall wird in H_2S-freiem Alkohol in dem Reaktionstrog so unter das Mikroskop gebracht, daß bei Scharfeinstellung auf die untere vordere Kante, diese hell erscheint und nur als dünner Strich gegen die Lösung abgesetzt ist. Wird nun bei festgehaltener Einstellung der Alkohol abpipettiert und durch die Reaktionslösung ersetzt, so findet CuS-Bildung statt, die von der Kante ausgeht. Die Fläche bleibt durchaus reaktionslos. Man kann nun beobachten, wie die Reaktion von dieser Zone aus langsam auf die Fläche übergeht, wobei die Fläche geringerer Wachstumsgeschwindigkeit, die also eine Fläche größerer Wachstumsgeschwindigkeit schneidet, vor dieser bevorzugt reagiert. Es wurde weiterhin H_2S-Dampf über die $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Kristalle geleitet. Auch in diesem Falle trat die primäre CuS-Bildung zuerst an den Kanten auf.

Analog verläuft die NiS-Bildung aus $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Kristallen und H_2S in alkoholischer bzw. alkoholisch-ätherischer Lösung.

An $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Kristallen wurde ferner der Umsatz mit KCNS in alkoholischer bzw. alkoholisch-ätherischer Lösung sowie mit KCN in alkoholisch-wäßriger Lösung verfolgt. Auch hier zeigte sich eine gut ausgeprägte Adlineationsreaktion. Im ersten Falle wurde die Braunfärbung der Kanten durch Kupfer(II)-Rhodanid, im zweiten Falle die Ausblassung der Kanten infolge Bildung von Kupfer(I)-Cyanid beobachtet.

[1]) E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend, erscheint demnächst in: Ztschr. physikal. Chem. B (1929).

Weiterhin wurde die Reaktion zwischen $K_2Cr_2O_7$-Kristallen und H_2O_2 in ätherischer Lösung untersucht, die zunächst unter Bildung des violetten KH_2CrO_7 verläuft, das jedoch sofort weiter reagiert unter Rückbildung von $K_2Cr_2O_7$ und Entwicklung von Sauerstoff. Letztere ist äußerst scharf an den Kanten und Störungsstellen lokalisiert. Man beobachtet gut, wie ein Strom feiner Gasperlen an jenen Stellen entbunden wird. Bei Sicht auf eine parallel zur Beobachtungsrichtung verlaufende Kante läßt sich sehr gut das Wachstum der Gasblasen an dieser sowie deren endliches Ablösen verfolgen.

Die Reaktion zwischen Wismutnitrat-Kristallen und einer ätherisch-alkoholischen Lösung führt zur Bildung eines weißen Niederschlages von basischem Salz, der gleichfalls von auf den Kanten abgesetzten Keimen aus zur Fläche fortschreitet. Die Reaktion verläuft ganz analog, wenn statt der Reaktionslösung die Dämpfe von Alkohol über die Kristalle geleitet werden.

Bei der Reaktion zwischen $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$-Kristallen und $FeCl_3$ in verdünnter ätherischer Lösung erfolgt nach intermediärer Rotviolettfärbung ziemlich rasch eine Braunfärbung der Kantengebiete und Störungsstellen. Man beobachtet dabei verschiedentlich, wie außerdem gewisse Flächengebiete, auf denen ein Aufwachsen von Kristallen vorbereitet wird — eine beim Thiosulfat bekannte Erscheinung — gleichfalls eine bevorzugte Reaktion zeigen. Störungsfrei gewachsene Kristalle zeigen den normalen Verlauf der Adlineationsreaktion.

Am Thiosulfat wurde auch die Verwitterung beobachtet, die gleichfalls an den Kanten zuerst sichtbar wird.

Gut ausgeprägt ist die Verwitterungserscheinung auch an einem Manganalaun-Kristall, an dem die Verwitterung von den abgebrochenen Ecken aus fortschreitet. In diesen Zusammenhang gehört auch die Entwässerung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Kristallen mit konzentriertem H_2SO_4, die wir zusammen mit Herrn G.-M. Schwab ausgeführt haben. Man erkennt gut die bevorzugte Entwässerung der Kanten, daneben auch die energetisch ausgezeichnete Rolle der Störungs- und Bruchgebiete. Auf den bevorzugten Charakter der letzteren hat übrigens bereits M Faraday hingewiesen.

Die Reaktion zwischen Natriumacetat-Kristallen und $FeCl_3$ in verdünnter ätherischer Lösung läßt gleichfalls klar das Wesen der Adlineationsreaktion erkennen. An den Kanten ist das basische Eisenacetat abgesetzt, die Fläche bleibt frei von Reaktion.

Die Reaktion zwischen $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Kristallen und Dimethylglyoxim in alkoholischer Lösung verläuft unter Ausscheidung des roten Nickeldimethylglyoxims an den Kanten. Erst ganz allmählich zeigt auch die Fläche Reaktion. Hierbei konnte besonders gut beobachtet werden, wie Stellen mechanischer Beanspruchung gleichfalls durch bevorzugte Reaktion gekennzeichnet sind. Auf einer

Digitized by Google

Fläche ist deutlich Reaktion an der Stelle zu erkennen, an der die Pinzette beim Herausnehmen des Kristalls aus der Mutterlauge ansetzt.

Endlich bringen wir die Reaktion zwischen $K_4[Fe(CN)_6]$-Kristallen, die in sehr dünnen Täfelchen erhalten wurden, und $FeCl_3$ in ätherisch-salzsaurer Lösung. Diese Reaktion verläuft unter Bildung von intensiv gefärbtem Berlinerblau und schreitet gleichmäßig von allen Kanten der oberen Tafelfläche auf diese fort.

Durch die hier aufgezeigten Adlineationsreaktionen dürfte der Beweis dafür erbracht sein, daß Kristallkanten und Störungsstellen tatsächlich befähigt sind, diejenige ausgezeichnete Rolle zu spielen, die ihnen in unseren Überlegungen zur Theorie der Kontaktkatalyse zugewiesen worden ist. Sie sind bei einzelkristallinem Material ebenso wie die Korngrenzen bei polykristallinem Material der eigentliche Sitz katalytischer Aktivität.

DISKUSSION

zu den beiden vorausgehenden Vorträgen.

Herr Frankenburger-Ludwigshafen: Die Zusatzstoffe scheinen bei der Kontaktherstellung in vielen Fällen im Sinne einer Hemmung des Teilchenwachstums und damit in dem einer Erhöhung des Betrages von „aktiven Bezirken" zu wirken, (Typ $Fe + Al_2O_3$) in anderen Fällen aber auch derart, daß eine Betätigung beider Substanzen an der Korngrenze „im chemischen Sinn" erfolgt (Typ: Ni-Mo-Kontakte).

Herr Franck-Charlottenburg fragt den Vortragenden, ob er neben den kristallographischen Kanten auch mechanische Kanten auf bevorzugte Reaktionsstellen untersucht hat. Er nennt selbst als Beispiel die C-Abscheidung nach $2CO = C + CO_2$ an den Kanten eines Nickelschiffchens, die in Form eines schwachen, kantengeordneten „Rauhreifs" auftreten.

Herr Smekal-Halle a. d. S.: Es ist sehr erfreulich, zu sehen, daß die Ergebnisse der beiden zuletzt gehörten Vorträge sich in derselben Richtung bewegen wie die aus meinem Vortrage gezogenen Schlußfolgerungen; die Auffassung, daß man auf Grund der Ionenleitung sowie der Diffusionsvorgänge zu einer qua titativen Kennzeichnung der als aktive Zentren wirkenden Kanten-Lockerbausteine der Festkörper gelangen kann, dürfte dadurch eine erhöhte Berechtigung erlangen

Zu einem der vorhin von Herrn Schwab gezeigten Bilder möchte ich mir noch eine kurze Anmerkung gestatten, aus der hervorgeht, daß der augenscheinliche Befund einer bevorzugten Wirksamkeit von Kristallkanten unter Umständen doch noch eine genauere Diskussion erfordert, bevor er für den angestrebten Zweck als dienlich nachgewiesen gelten darf. Ich meine das aus der Doktorarbeit von Frl. Eisner entlehnte Kontaktbild mit radioaktivem Indicator oberflächlich aktivierter Kriställchen. Der an den Kristallkanten sichtbare helle Saum ist als unmittelbare Wirkung einer Adlineation des aktiven Materials gedeutet worden. Würde man Kontaktbilder innerlich aktivierter Kriställchen herstellen, wie solche z. B. von den sogenannten Radiobaryten bekannt sind, dann würde man infolge der ungleichmäßigen Absorption der aus dem Inneren dringenden Strahlung in der Nähe der Kristallkanten qualitativ ganz ähnliche Bilder erhalten, die nun sicherlich nicht mehr als Beweis für eine Adlineation betrachtet werden könnten. Die eindeutige Unterscheidung der beiden Möglichkeiten muß auf anderem Wege gesucht werden als dem bloßen Anblick des Kontaktbildes, und da liefern die bei Frl. E. angeführten sonstigen Daten durchaus zureichende Unterlagen zugunsten der Adlineationsvorstellung. Es ist also keine Einwendung gegen die allgemeinen Folgerungen des Herrn Vortragenden, die ich hier vorbringen wollte, sondern nur der Hinweis auf eine notwendige Ergänzung zu einer minder wichtigen Einzelheit seines Belegmaterials.

Herr Kohlschütter-Freiburg i. Br.: Die Mikrophotographien der Herren Schwab und Pietsch beziehen sich auf Oberflächenreaktionen an Kristallen. Sie zeigen das Phänomen der Adlineation nur verwischt: Am Beispiel des rhombischen HgJ_2, der sich bei Zimmertemperatur im roten (tetragonalen) HgJ_2 umwandelt, läßt sich besonders deutlich erkennen, daß im Innern eines Kristalls eine chemische Reaktion streng adlineiert ansetzt und sich ebenso ausbreitet, daß aber an der Oberfläche die Reaktion der Umwandlung im allgemeinen nur an punktförmigen Keimen ansetzt und mehr radial fortschreitet. Diesen Gegensatz der Erscheinungen muß man sich vergegenwärtigen, wenn man es wagen will, von einfachen Beobachtungen im mikroskopischen Gebiet auf die submikroskopischen Aktivzentren zu extrapolieren.

Antwort des Vortragenden (Pietsch): Die Untersuchungen von an der Außenzone von Kristallen verlaufenden Reaktionen wurde durch unsere Fragestellung bedingt: Den Sitz katalytischer Aktivität in eindimensionalen Grenzen zweidimensionaler Phasen zu erweisen. Dafür kommt aber das Kristallinnere nicht in Frage. Daß das von uns beobachtete Phänomen nur verwaschen zu fassen ist, trifft nach unseren visuellen Beobachtungen nicht zu. Immer tritt das Reaktionsprodukt zuerst als scharfer, an die Kante gebundener dünner Strich auf, der als Keimwirkung des primär, infolge Adlineation auf der Kante abgesetzten Reaktionsprodukts aufzufassen ist. Erst allmählich schreitet dann unter Verbreiterung dieser Zone die Reaktion auf die Fläche vor, wie besonders am Beispiel des K_2CrO_4 auch bildlich gezeigt wurde. Daß in einem späteren Stadium der Reaktion die Reaktionszone immer noch scharf gegen die reaktionsträge Fläche abgesetzt erschiene, ist weder zu erwarten noch zu beweisen. Hier werden sich lokale, geringe Energiedifferenzen an der Oberfläche bemerkbar machen. Wir glauben also, durchaus berechtigt zu sein, aus dem Verlauf der Reaktionen auf die Aktivzentren extrapolieren zu dürfen. Oberflächenreaktionen in dem von ihnen angegebenen Sinne: Reaktionsbeginn an punktförmigen Keimen und radiales Fortschreiten der Reaktion, konnten wir nicht beobachten.

Herr Feussner-Hanau: M. H.! Im Anschluß an die eben vorgetragenen Tatsachen möchte ich kurz einige Beobachtungen über die Katalyse an Pt bekanntgeben. Läßt man am Pt-Netz ein stöchiometrisches Verhältnis von H_2 und O_2 vorbeistreichen und bestimmt die Entzündungstemperatur an dem Netz in seinem gew. Zustand, so findet man dafür eine Temperatur von etwa 280 bis 300°. Diese Temperatur wird auch nicht wesentlich geringer, wenn man etwa die Oberfläche durch Säureangriff aufrauht; nimmt man an Stelle der Säure etwa gasförmiges Jod, so fällt die Entzündungstemperatur auf rund 150° C. Schlägt man durch Fällung in salmiakhaltigem Königswasser auf der Oberfläche Ptmohr nieder, so tritt die Zündung bei 40 bis 50° C ein. Verfährt man aber so, daß man die Pt-Oberfläche zunächst amalgamiert und durch Erhitzen das Hg vertreibt, so ist die Zündtemperatur auf Zimmertemperatur und darunter herabgesetzt. Eine nähere Untersuchung zeigt daher, daß ihre Aufrauhung in diesem Falle besonders scharf kantig ist. Im Gegensatz beispielsweise zu der Aufrauhung durch Säure, die sich ja bekanntlich gerade durch die Abstumpfung der Kanten auszeichnet. Es scheint mir also die Erniedrigung der Zündtemperatur gerade durch die im letzten Fall gebildeten zahlreichen Kanten bewirkt zu sein.

Digitized by Google

Ich möchte dann gleich noch eine Frage an die Herren Vortragenden richten. Die hier gezeigten Adsorptionserscheinungen sind von makroskopischer oder mikroskopischer Größe. Ich halte es für bedenklich, sie den amikroskopischen Lockerstellen und aktiven Stellen ohne weiteres gleichzustellen. Hausen hat z. B. bei Metalleinkristallen, die völlige runde Kugeln waren, auch beim regulären System durch Ätzung nachweisen können, daß u. U. der Angriff an ganz spezifischen Stellen stattfindet, die in manchen Fällen der Lage der Kanten der zweier Kristallflächen entspricht. Die gezeigten Kristalle sind wohl kaum so ideal gewesen, daß die Flächen als dem Ideal nahe kommende Flächen zu betrachten sind; trotzdem hat in vielen Fällen nur die Reaktion an den großen Kristallkanten stattgefunden, nicht an den noch vorhandenen vielen kleinen. Sollte es sich in diesem Fall nicht doch um einen andern Effekt handeln, als den der Katalyse an den Locker- und den amikroskopischen Stellen?

Herr Polanyi-Berlin: Ich möchte mich von der einmütigen Zustimmung, die die Gesichtspunkte der Herren Vortragenden seitens der Versammlung gefunden haben, keineswegs ausschließen, wenn ich hier den mathematischen Ausbau ihrer Auffassung einer Kritik unterziehe. Die Reaktionskinetik von Kontaktreaktionen, die uns hier mitgeteilt ist, gründet sich durchweg auf die Langmuirsche Adsorptionsisotherme. Dies empfinde ich als einen großen Mangel, denn es gibt keinen Fall in der Literatur, in der die Langmuirsche Isotherme hinsichtlich ihrer Grundlagen geprüft und als richtig befunden worden wäre. In einer Reihe von Fällen, in denen die Langmuirsche Formel die Isothermen gut wiedergab, erwies es sich, daß die von der Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit der Konstanten in keiner Weise erfüllt war, so daß die Übereinstimmung der Isotherme mit der Form der Gleichung nur ein Zufall war. Ich sehe demnach keinen tatsächlichen Beleg dafür, daß die Langmuirsche Theorie eine naturgemäße Annäherung liefert, noch weniger dafür, daß sie eine exakte Grundlage für eine Reaktionskinetik heterogener Umsetzungen bieten könnte.

Ich möchte damit den begrifflichen Fortschritt, den diese Theorie bedeutet, nicht verkleinern. Die Erkenntnis, daß man bei Annahme eines an allen Bindungsstellen gleichen Adsorptionspotentials und Vernachlässigung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte des Adsorptivs zu dieser Formel gelangt, ist für die Klärung unserer Anschauung von großem Wert gewesen. Es kann auch sein, daß man Systeme finden wird, die diesen Voraussetzungen entsprechen, — was ich behaupte, ist nur, daß man bisher noch keine solchen Systeme hat nachweisen können.

Bei diesem Sachverhalt mag es zwar oft als rationell erscheinen, zur Abschätzung der Größenordnung von Adsorptionserscheinungen (z. B. auch der Reaktionshemmung durch Blockierung aktiver Stellen) die Langmuirsche Isotherme zu benutzen. Weiter ins Einzelne gehenden Folgerungen aus dieser Gleichung kann ich jedoch vorerst keine reelle Bedeutung beimessen.

Herr Volmer-Berlin: An Flüssigkeitsoberflächen hat sich die Szyskowskysche Gleichung praktisch bewährt und diese ist thermodynamisch mit der Langmuirschen Isotherme verbunden, so daß diese für einheitliche Oberflächen als bestätigt gelten darf.

Herr Polanyi-Berlin: Die Stütze, die die Langmuirsche Isotherme in der Szyskowskischen Gleichung findet, kann ich nicht hoch bewerten, weil diese Gleichung gerade dort versagt, wo theoretisch die Voraussetzungen der Langmuirschen Formel am besten erfüllt sein sollten, nämlich bei dem Übergang von mittleren Konzentrationen zu hohen Verdünnungen.

Herr Volmer-Berlin: Die Szyskowskysche Gleichung ist tatsächlich nur eine praktische Näherung und man ist vor die Alternative gestellt, durch Wahl der Flächenbedarfskonstanten entweder guten Anschluß im verdünnten und mittleren, oder im dichten und mittleren Gebiet zu erlangen. Die Diskrepanz würde aber bei der direkt gemessenen Isotherme weniger bemerkbar sein.

Herr Bodenstein-Berlin: Ich möchte einen allgemeinen Vorschlag zur Diskussion machen. Es sind zwei Gegenstände, die zur Erörterung stehen; der eine ist die qualitative Feststellung, daß Kanten, Störungsstellen und dgl. ausgezeichnet sind durch Lösungsgeschwindigkeit, Reaktionsfähigkeit, katalytischer Fähigkeit u. dgl. Über diese zuerst von Taylor ausführlicher dargelegte Vorstellung herrscht Einigkeit, wenn auch vielleicht Einzelfragen zu klären bleiben.

Die andere Angelegenheit ist die mathematische Beschreibung der Katalyse auf Grund der Langmuirschen Adsorptionsgleichung. Da ist wohl die Hauptarbeit noch zu leisten und wir müssen trotz der vorhandenen Ansätze die Entwicklung dieser Dinge der Zukunft überlassen, und deswegen möchte ich vorschlagen, die Frage der Brauchbarkeit der Langmuirschen Adsorptionstheorie hier nicht weiter zu führen.

So denke ich, könnten wir die Diskussion schließen.

Herr Zisch: Unbestritten sei die Auffassung, daß die katalytische Wirksamkeit an Grenzlinien und Kristallkanten vor sich geht. Wenn aber als Beispiel für diese Ansicht angeführt wird, daß die Entwässerung von Kupfervitriolkristallen durch Schwefelsäure an den Kanten durch Weißfärbung zuerst bemerkbar wird, so ist dagegen zu sagen, daß dieser Vorgang durchaus vergleichbar der Abrundung von Kanten beim Auflösungsvorgang ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit an Kanten ist größer, ebenso wie der Dampfdruck von sublimierenden Kristallen an den Kanten größer ist, das schon längst als ein Zeichen ungenügender Sättigung angesehen wurde. Wie wirken sich die mitgeteilten Kantenreaktionen in die Tiefe des Kristalles aus?

Herr Ryschkewitsch-Frankfurt a. M.: Alle bisherigen Betrachtungen über die Katalyse heterogener Gasreaktionen hatten die Adsorption der gasförmigen Reaktionsteilnehmer an der festen Wand zur Voraussetzung. Ohne Adsorption keine Katalyse. Das ist geradezu zum Dogma geworden.

Es gibt jedoch eine Reihe von heterogenen Gasreaktionen, bei denen die katalytische Wirkung der festen Oberfläche kaum mit der Gasadsorption etwas zu tun hat. Das sind Reaktionen bei sehr hohen Temperaturen, etwa im Gebiet von 1500 bis 2000° C.

Schon durch frühere Untersuchungen (Bodenstein, Dixon, Bone u. a.) ist bekannt, daß der reaktionskinetische Verlauf z. B. der CO- oder H_2-Verbrennung bei hohen Temperaturen anders als bei tieferen ist.

Einen sowohl wissenschaftlich als auch technisch interessanten Fall einer Katalyse der Gasreaktion bei hohen Temperaturen durch feste Wände bildet die sog. Oberflächenverbrennung.

Sie besteht bekanntlich darin, daß die Verbrennungsreaktion an einer heißen festen Oberfläche schneller als im Gasraum selbst verläuft.

In der Nähe von etwa 2000° C ist eine Gasadsorption an der festen Oberfläche überhaupt nur schwer vorstellbar. Außerdem wird die Oberfläche durch die Rekristallisationserscheinungen weitgehend homogenisiert und von den besonders aktiven „Störungsstellen" befreit.

Bezeichnend für die katalytische Wirkung bei der Oberflächenverbrennung ist, daß sie nach den bisherigen Erfahrungen weitgehend unabhängig von der stofflichen Natur der Wandfläche zu sein scheint.

Hier kommt man also mit den üblichen Vorstellungen über die Gasadsorption als den primären Faktor der katalytischen Wirkung nicht mehr aus.

Nun ist es allgemein bekannt, daß alle festen Stoffe bei hohen Temperaturen freie Elektronen aussenden. Die Anregung der Reaktionsteilnehmer durch diese Elektronen wäre eine Erklärung der Ursache der katalytischen Wirkung der festen Wand bei der Oberflächenverbrennung, der hiermit zur Diskussion gestellt wird.

Digitized by Google

Es wäre sogar zu prüfen, ob manchmal auch bei tieferen Temperaturen die Elektronenemission als primärer Faktor bei der Gasreaktions-Katalyse in Frage kommt.

Herr G. M. Schwab-München: Wenn es mir gestattet ist, zu einigen der vorgebrachten Bemerkungen noch ein kurzes Schlußwort zu äußern, so möchte ich zunächst auf die Äußerung von Herrn Frankenburger erwidern, daß auch wir gerade auf diejenigen Wirkungen der Korngrenzen besonderen Wert legen, die über eine bloße Rekristallisationshemmung hinausgehen, indem wir ja gerade den Korngrenzen in vielen Mischkatalysatoren die Rolle der aktiven Linien zuschreiben. Wir sind also ganz mit Herrn Frankenburger einig.

Die interessanten Beobachtungen von Herrn Franck über die Wirkung von künstlichen Kanten dürften wohl nicht direkt unter die von uns herangezogenen Erscheinungen fallen. Vielleicht muß man, gerade in Analogie zum Rauhreif, in solchen Fällen im einzelnen prüfen, ob das System streng isotherm ist.

Die Beobachtungen, die Herr Feussner über die Aktivierung von Platin mitgeteilt hat, scheinen ein besonders vollständiges Beispiel für die von mir vorgetragenen Vorstellungen zu bilden. Wir müssen übrigens durchaus erwarten, daß auch an Kugeln aus Einkristallen der Angriff in Richtungen normal zu den kristallographischen Kanten verstärkt ist, weil diese Richtungen solche maximaler Feldwirkung und minimaler Bindungsfestigkeit in der Oberfläche sind bzw. besonders viele amikroskopische Kanten in erzwungenen Oberflächen aufweisen.

Die von Herrn Feussner hervorgehobene Schwierigkeit beim Übergang von Makrokanten zu Mikrokanten scheint mir allerdings in gewisser Richtung ebenfalls zu bestehen, trotz der von Herrn Smekal konstatierten erfreulichen Übereinstimmung. Wenn nämlich wirklich in vollster Allgemeinheit die Smekalschen Lockerstellen aktive Zentren sind, so sind unsere Befunde über die Bevorzugung von Makrokanten gegenüber Makroflächen nur unter der besonderen Annahme damit in Einklang zu setzen, daß Makrokanten Gebiete besonderer Häufigkeit der Mikrokanten sind.

Was den Einwand von Herrn Smekal gegen die Beweiskraft der gezeigten Kontaktbilder radioaktivierter Kristalle angeht, so geben wir zu, daß diese Bilder nur im Verein mit den Zahlenangaben von Thimann und Eisner beweisend sind; wir sind jedoch dabei, auch die Kontaktbilder selbst quantitativ auszuwerten.

Wenn ich noch einige Worte zu der Frage der Langmuirschen Adsorptionsisotherme sagen darf, so sind es die folgenden: Mit der Einführung dieser Isotherme in die katalytische Kinetik braucht man nicht unbedingt bestimmte Aussagen über die Struktur, etwa den unimolekularen Charakter, der Adsorptionsschichten zu verbinden, denn sie läßt sich für kleine und mittlere Belegungsdichten ja auch auf rein thermodynamischem Wege erhalten, und die einzige Aussage, die sie enthält, ist die eines in der ganzen betrachteten Adsorbensfläche örtlich konstanten Adsorptionspotentials. Da nun reale Festkörper diese Forderung niemals erfüllen, so kann es nicht Wunder nehmen, daß die Konsequenzen der Langmuirschen Theorie an festen Adsorbentien nicht quantitativ bestätigt gefunden werden. Es gibt aber heute — das sei nochmals betont — eine recht große Zahl (die Mehrzahl) katalytischer Reaktionen, die zeigen, daß für den katalytisch wirksam (also an den aktiven Zentren) adsorbierten Anteil die Voraussetzung konstanten Adsorptionspotentials (also konstanter Aktivität der aktiven Bezirke) erfüllt ist. In diesem Fall ergibt sich auch die richtige Temperaturabhängigkeit der Konstanten, wofür ich bald genauere Belege liefern zu können hoffe. Eine Gültigkeit der Langmuirschen Isotherme für die Brutto-Adsorption ist dafür, wie gesagt, nicht erforderlich.

Auf die Frage von Herrn Zisch (dessen Ausführungen im übrigen keinen Gegensatz zu unseren Ansichten enthalten) nach der Ausbreitung der Kantenreaktionen in die Tiefe des Kristalls hinein liefern unsere Beobachtungen, die eben nur die Keimstellen auffinden wollten, leider keinen Aufschluß.

Herrn Ryschkiewitsch darf ich entgegenhalten, daß die schon so oft diskutierte Elektronenemission der Katalysatoren deshalb keinen Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit liefern kann, weil die emittierten Elektronen in Abwesenheit eines beschleunigten Feldes die Geschwindigkeitsverteilung besitzen, die mit der Temperatur im Gleichgewicht ist und daher keine höhere Konzentration an aktiven Molekeln hervorrufen können, als das homogene Gas gleicher Temperatur an sich schon enthält.

Herr E. Rupp-Berlin-Reinickendorf:

ÜBER DEN NACHWEIS ADSORBIERTER SCHICHTEN MIT ELEKTRONENWELLEN.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.)

Die Tatsachen, die zu einer Erkenntnis der Wellennatur des Elektrons geführt haben, sind bereits so umfangreich, daß eine Anwendung der Elektronenwellen für Zwecke der Strukturanalyse möglich geworden ist. Ähnlich wie mit Röntgenstrahlen können wir mit Elektronen das Raumgitter eines Körpers ermitteln. Das Hauptanwendungsgebiet der Elektronenwellen wird aber die Untersuchung von Oberflächenstrukturen werden. Hier kann die neue Methode gerade da eingreifen, wo die Röntgenstrahlanalyse versagt.

In der Erforschung der Oberflächenstrukturen sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Anordnung der Atome in der obersten Schicht des Körpers (Flächengitterinterferenzen),

2. Die Anordnung der obersten Netzebenenfolgen (Raumgitter).

Die hier mitzuteilenden Versuche beschäftigen sich mit dem letzteren Fall, dem Raumgitter der obersten Schicht.

Vorausgeschickt sei ein kurzer Überblick über die Grundlagen der Methoden. Die Erkenntnis von den Welleneigenschaften des Elektrons geht auf die theoretischen Betrachtungen L. de Broglie zurück. De Broglie ordnet jedem Bewegungsvorgang eines Materieteilchens einen Wellenvorgang zu. Die Wellenlänge λ ist dabei gegeben durch die Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{m\,v}$$

(m = Masse, v = Geschwindigkeit des Teilchens, h = Plancksche Konstante). Gehen wir von dieser allgemeinen Gleichung zum Elektron über und setzen für die auftretenden Konstanten Zahlenwerte

Digitized by Google

ein, so ist die Wellenlänge eines Elektrons, das sich mit der Geschwindigkeit V Volt bewegt,

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Einem Elektronenstrahl von 150 V würde also eine Wellenlänge von $1 \cdot 10^{-8}$ cm zuzuordnen sein. Diese Wellenlänge liegt in der Größenordnung der gewöhnlichen Röntgenstrahlen. Wenn wir also an Elektronen Wellenerscheinungen nachweisen wollen, werden wir am besten ähnliche Methoden auszubilden suchen, wie sie für Röntgenstrahlen bekannt sind. Tatsächlich sind auch bereits alle Methoden der Röntgenstrahlspektroskopie mit entsprechenden Abänderungen auf Elektronen übertragen worden, und diese Versuche haben eine volle Bestätigung der de Broglieschen Beziehung gebracht. Von diesen Methoden sei die der Braggschen analoge Methode der Elektronenreflexion an einer definierten Kristallfläche herausgegriffen.

Das Schema der Methode gibt Fig. 1.

Von einem Glühdraht G treffen Elektronen durch eine Blende B unter einem Einfallswinkel α auf eine definierte Kristallfläche K (z. B. {111} eines Nickeleinkristalls). Die reflektierten Elektronen werden mit einem Faraday-Käfig F gemessen. Man kann diese Methode der Elektronenreflexion in zweierlei Weisen durchführen. Entweder verwendet man einheitliche Strahlgeschwindigkeit und bewegt den Auffänger F um den auftreffenden Strahl. Oder man wählt den Einfallswinkel gleich dem Reflexionswinkel und variiert die Strahlgeschwindigkeit. Dieses letztere Verfahren, das auch Fig. 1 zeigt, wurde hier verwendet. Durch Variation der Strahlgeschwindigkeit V kann man die einzelnen Beugungsmaxima der Elektronen mit dem Auffänger F erfassen. Zwischen F und dem Netz N wird eine solche Gegenspannung angelegt, daß nur die Elektronen ohne wesentlichen Geschwindigkeitsverlust nach F gelangen können. Die Auswertung der Kurven geschieht ganz analog einem Braggschen Diagramm mit Röntgenstrahlen. Nur muß man hier noch einen Brechungsindex der Elektronenwellen berücksichtigen.

Die Versuchsröhre und die Herstellung der Kristalle mit Faserstruktur ist anderen Orts[1]) bereits beschrieben. Ebenso die Strukturbestimmung reiner Kristalloberflächen.

Wenden wir uns unserer eigentlichen Aufgabe zu, der Untersuchung adsorbierter Schichten und einfacher Reaktionen an solchen. Es soll hierbei nur über dasjenige berichtet werden, was aus den Versuchsergebnissen unmittelbar abgelesen werden kann. Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen an adsorbierten Schichten, die noch fortgesetzt werden, soll später erfolgen.

Die auftretenden Verhältnisse lassen sich an Nickel besonders gut übersehen. Messen wir an einer reinen Nickeloberfläche die Elektronenreflexion, so erhalten wir die Beugungsmaxima der Fig. 2. Es ist hier die reflektierte Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Voltgeschwindigkeit der auftreffenden Elektronen aufgetragen. Die beobachteten Reflexionen gehören der Ebene {111} des Nickelkristalls von der dritten bis zur fünften Ordnung zu. Die Elektronen dringen schätzungsweise zehn Netzebenenabstände in den Kristall ein.

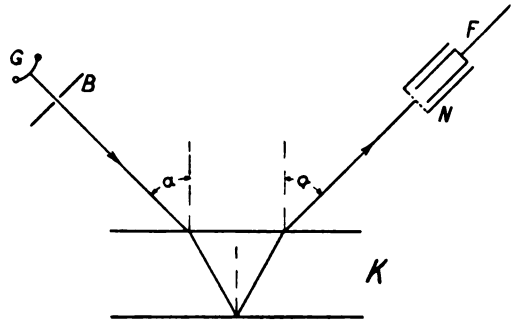


Fig. 1. Versuchsschema.

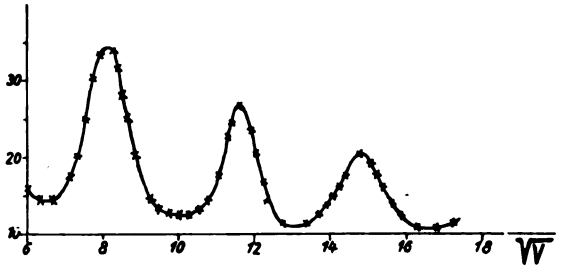


Fig. 2. Reine Nickelfläche {111}.

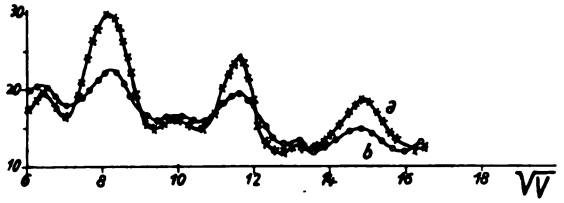


Fig. 3a u. b. *a*) Wasserstoff (10^{-5} mm) auf Ni ×. *b*) Wasserstoff auf Ni 2 Tage später o.

Nun lassen wir durch ein Palladiumröhrchen Wasserstoff in die Versuchsröhre eintreten bis zu einem Druck von 10^{-5} mm Hg und pumpen den Wasserstoff sofort wieder ab bei Kühlung mit flüssiger Luft. Darauf messen wir die Elektronenreflexion wieder und finden jetzt die Kurve Fig. 3a.

Man erkennt: Zu den Nickelmaxima sind neue Maxima hinzugekommen, die stets zwischen den Nickelmaxima liegen. Die Nickelmaxima selber sind etwas flacher geworden. Analysieren wir diese neue Kurve, so finden wir aus den kleinen Maxima, daß der Wasserstoff sich so in das Nickelgitter eingelagert hat, daß die einzelnen Wasserstoffatome im doppelten Abstand der Nickelatome sitzen. Ein Kristall aus Wasserstoff ist also in

[1]) E. Rupp, Ann. Physik **1**, 801 (1929).

Digitized by Google

den Nickelkristall eingebaut. Wahrscheinlich ragt dieser Gaskristall auch noch über die Nickeloberfläche nach außen[1]).

Jetzt überlassen wir die Schicht sich selbst bei dauernder Kühlung an der Röhre und messen nach einigen Tagen wieder die Elektronenreflexion (Fig. 3b). Wir finden jetzt: Die Wasserstoffmaxima sitzen noch in gleicher Weise im Gitter, die Nickelmaxima hingegen sind niedriger und breiter ge-

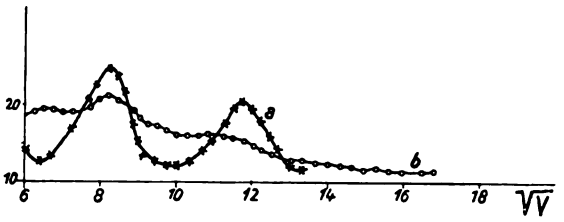


Fig. 4a u. b. *a*) Ni nach Erhitzen ×.
b) Wasserstoff (10^{-8} mm) auf Ni o.

worden. Das Nickelgitter hat sich geändert, es ist an einzelnen Stellen verletzt worden. Worin diese Unordnung des Nickelgitters besteht, kann aus der Methode nicht festgestellt werden. Ich will dafür „Auflockerung des Gitters" gebrauchen, ohne diese Bezeichnung näher definieren zu können. Wir können zusammenfassend sagen: Läßt man Wasserstoff geringer Konzentration auf ein Nickelgitter einwirken, so tritt zweierlei ein: die Wasserstoffatome werden regelmäßig eingebaut, und nach einiger Zeit wird das Nickelgitter aufgelockert.

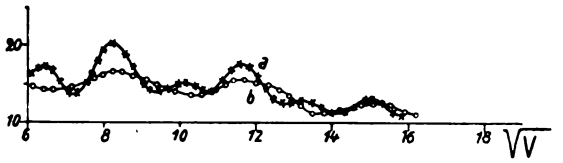


Fig. 5a u. b. *a*) Wasserstoff (10^{-5} mm) auf Ni nach 3 Tagen ×. *b*) Dazu Stickstoff (10^{-4} mm) o.

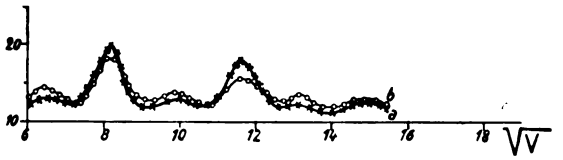


Fig. 6a u. b. *a*) Stickstoff (10^{-4} mm) auf Ni ×.
b) Dazu Wasserstoff (10^{-5} mm) o.

Diese Änderung des Nickelgitters läßt sich rückgängig machen. Erhitzt man den Kristall und beschießt ihn mit Elektronen, so geht der Wasserstoff wieder weg (Fig. 4a).

Läßt man hingegen Wasserstoff in größerer Menge auf das Gitter einwirken (etwa 10^{-3} mm Hg), den man abermals gleich wieder wegpumpt, so erhält man nur noch undeutliche Interferenzmaxima, die teils vom Wasserstoffeinbau, teils vom Nickelgitter herrühren. Hierbei wird entweder das Nickelgitter durch den Wasserstoff sehr stark verdorben, oder es lagert sich über die Nickelfläche eine zusammenhängende Wasserstoffhaut, die die Elektronenreflexion an der Nickelfläche verhindert. Wahrscheinlich sind beide Erscheinungen für das Verschwinden der Interferenzen bei höheren Wasserstoffkonzentrationen verantwortlich zu machen.

Nachdem wir wissen, wie Wasserstoff auf das Nickelgitter einwirkt, sind wir in der Lage, einfache chemische Reaktionen zu verfolgen, bei denen Nickel als Katalysator dient. Wir wollen Wasserstoff und Stickstoff nacheinander auf die Nickeloberfläche einwirken lassen. Wieder geben wir Wasserstoff in die Versuchsröhre und lassen die Apparatur einige Zeit stehen. Der Wasserstoff baut sich regelmäßig ein und lockert das Nickelgitter auf (Fig. 5a). Genau wie vorhin (Fig. 3b).

Nun bringen wir Stickstoff in die Röhre in einem Glaskölbchen, das in der Röhre zertrümmert wird, so daß ein Druck von 10^{-4} mm Hg entsteht. Wieder wird abgepumpt und darauf die Elektronenreflexion gemessen. Da finden wir aber (Fig. 5b), daß die Wasserstoffmaxima verschwunden und nur noch ganz undeutlich die Nickelmaxima zu erkennen sind. Wasserstoff und Stickstoff sind also in Reaktion getreten, die neu gebildete Verbindung, wahrscheinlich Ammoniak, lagert über der Nickeloberfläche, Elektronenreflexion an Nickel verhindernd.

Man könnte bei diesem Versuch einwerfen, die Reaktion Wasserstoff-Stickstoff ist hierbei infolge der Energie der auftreffenden Elektronen zustandegekommen (die auftreffenden Elektronenströme sind von der Größenordnung 10^{-4} A, die reflektierten Ströme 10^{-11} A). Die Messungen werden aber so durchgeführt, daß man von kleinen Voltgeschwindigkeiten zu größeren fortschreitet. Ein Blick auf Fig. 5b lehrt, daß bei 40 V das Wasserstoffmaximum bereits fehlt, also schon die Reaktion stattgefunden haben muß, und daß bei 200 V der Charakter der Kurve noch derselbe ist.

Um die Bedingungen der Reaktionen genauer zu studieren, wurde die folgende Versuchsreihe durchgeführt: Erst Stickstoff, dann Wasserstoff auf die Nickeloberfläche einwirken lassen und jeweils die Elektronenreflexion gemessen.

Wieder wird Stickstoff in die Versuchsröhre gegeben, wie oben Fig. 5b, und nach einigen Tagen die Elektronenreflexion gemessen. Man erhält die Kurve Fig. 6a. Die Nickelmaxima sind noch deutlich vorhanden und zwischen den Nickelmaxima sind neue Maxima entstanden, die aber wesentlich niedriger sind als in Fig. 3a. Man könnte annehmen, Stickstoff hätte sich ebenso wie Wasserstoff in das Nickelgitter eingebaut, nur in geringerer Konzentration. Es läßt sich aber zeigen, daß diese Maxima sich mit zunehmender Stick-

[1]) Über die Oberflächenstruktur dieses Gaskristalls vgl. L. H. Germer, Ztschr. Physik **54**, 408 (1929).

Digitized by Google

stoffmenge wenig ändern und daß sie in gleicher Weise auch bei Argonzusatz nach einiger Zeit auftreten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß sie nicht dem Stickstoff zukommen, sondern den geringen Wasserstoffmengen, die aus den Gefäßwänden der Apparatur abgegeben werden, oder als Verunreinigungen im Zusatzgas enthalten sind. Wir schließen daher aus Fig. 6a, daß Stickstoff in das Nickelgitter nicht eingebaut wird und das Gitter nicht aufzulockern vermag.

Nun lassen wir zu dem Stickstoff in der Versuchsröhre Wasserstoff hinzutreten in geringer Konzentration (Fig. 6b). Jetzt jedoch bleibt die Kurve genau erhalten, es ist keine Reaktion eingetreten. Damit aber haben wir die Bedingungen einer Reaktion an der Nickeloberfläche erkannt: Das Gitter muß aufgelockert sein, das scheint die wichtigste Bedingung zu sein. Eine Auflockerung findet statt durch den regelmäßig in das Gitter sich einbauenden Wasserstoff.

Mit der Methode der Elektronenreflexion kann man also die einzelnen Phasen der Reaktion verfolgen, wenn die Reaktion nicht zu schnell abläuft. Bringt man Sauerstoff, Schwefelwasserstoff oder Wasserdampf auf die Nickeloberfläche, so verläuft die Reaktion so rasch, daß man meistens keine Interferenzen der Elektronenwellen erhält. In einem Fall ist es mir gelungen, für Schwefelwasserstoff die Bildung von Nickelsulfid wahrscheinlich zu machen. Die Kurve Fig. 7 zeigt eine Verbreiterung der Nickelmaxima nach der Seite der kleinen Geschwindigkeiten, wie sie dem Gitter von Nickelsulfid, das neben dem Nickelgitter besteht, eigentümlich wäre.

Benutzt man statt Nickel Eisen, so verläuft die Gitterauflockerung und Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff so rasch, daß man nicht mehr die einzelnen Stufen erkennen kann. Das reine Eisengitter ergibt die Reflexionen der Fig. 8 an der Ebene {110}. Wasserstoff zerstört sofort das Eisengitter und baut sich regelmäßig ein im doppelten Netzebenenabstand der Eisenatome (Fig. 9a). Bringt man Stickstoff hinzu, so tritt sofort eine Reaktion ein (Fig. 9b).

Läßt man erst Stickstoff auf die Oberfläche einwirken, so wird wieder durch Wasserstoffverunreinigungen das Eisengitter in geringem Maße aufgelockert und Wasserstoff eingebaut, Stickstoff hingegen nicht (Fig. 10a). Bringt man jetzt Wasserstoff hinzu, so findet an dem durch die geringen Wasserstoffverunreinigungen doch noch genügend aufgelockerten Eisengitter sofort eine Reaktion statt (Fig. 10b). Nickel erscheint also zum Studium der Zwischenstufen der Reaktion geeigneter als Eisen zu sein.

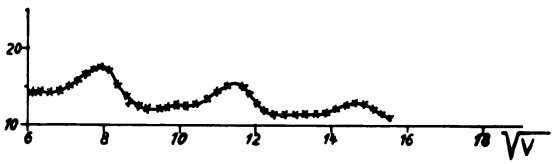


Fig. 7. H_2S auf Ni.

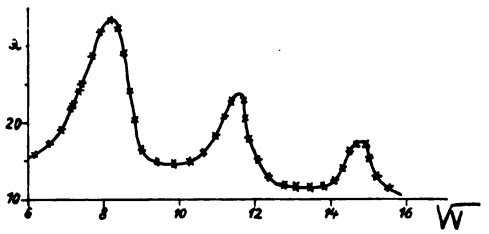


Fig. 8. Reine Eisenfläche {110}.

Fig. 9a u. b. *a*) Wasserstoff (10^{-5}) auf Fe.
b) Dazu Stickstoff (10^{-4} mm).

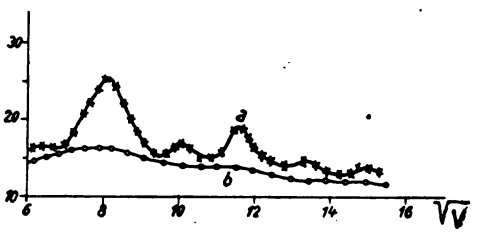


Fig. 10a u. b. *a*) Stickstoff (10^{-4} mm) auf Fe.
b) Dazu Wasserstoff.

DISKUSSION

Herr Grimm-Ludwigshafen: Borelius-Stockholm hat gefunden, daß PdH das Gitter des Ag und nahezu denselben Gitterabstand wie Ag besitzt. Das wird plausibel, wenn man beachtet, daß PdH ein Pseudosilberatom ist in demselben Sinne etwa, in dem OH ein Pseudofluoratom ist. Ich möchte fragen, ob bei der gefundenen Bindung von H an Ni etwa der Gitterabstand des Cu bzw. Zn herauskommt.

Antwort des Vortragenden: Der Gitterabstand der H-Atome im Ni-Gitter ist größer als der von Cu, die Art des H-Einbaues also wahrscheinlich von PdH ganz verschieden.

Herr Frankenburger-Ludwigshafen: Wie bereits der Herr Vortragende hervorhob, scheint erfreulicherweise eine Übereinstimmung zwischen den nach der so aufschlußreichen Methode der Elektronenwellenbeugung und den in unseren Experimenten festgestellten Effekten vorzuliegen, und zwar in folgenden Punkten: 1. Wasserstoff tritt mit metallischem Eisen in stöchiometrischem Verhältnis zusammen. 2. Für Stickstoff und völlig reines Eisen gilt dies nicht. 3. Stickstoff vermag sich bei Temperaturen oberhalb etwa 20° C mit „Eisenwasserstoff" irgendwie in merklichem Betrag umzusetzen. Da dieser letzte Effekt sich erst bei unseren allerletzten Versuchen an Eisenschichten mit temperaturbeständiger Störsubstanz (NaCl) in einem Temperaturgebiet oberhalb etwa 0° C in merklichem Maße beobachten ließ, während er bei tieferen Temperaturen praktisch ausblieb, so bitte ich

Digitized by Google

Herrn Rupp um Angabe der Temperaturen, welche seine Eisenkristalle bei den N_2/H_2-Versuchen besaßen.

Herr E. Rupp: Die Temperatur des Kristalls war Zimmertemperatur. Vielleicht kommt noch eine geringe Temperaturerhöhung durch die auftreffenden Elektronen hinzu.

Herr Frankenburger-Ludwigshafen: Hierdurch scheint mir die Übereinstimmung zwischen unseren Feststellungen eine völlige zu sein und man wird wohl sagen dürfen, daß der zur Stickstoffbindung befähigte Katalysator der Ammoniaksynthese eigentlich nicht reines Eisen, sondern ein „Eisenwasserstoff" ist.

Auf die Frage von Herrn Nernst, welchen Vorteil die Anwendung von Elektronen vor der von Röntgenstrahlen besitzt, antwortet der Vortragende, daß die Elektronen im Gegensatz zu den tief eindringenden Röntgenstrahlen lediglich in den obersten Gitterebenen des Kristalls abgebeugt werden, daß also die Elektronenbeugung ein spezifisches Mittel zum Studium der Oberflächenschichten ist. Hierzu bemerkt ferner

Herr H. Mark-Ludwigshafen: Die Methode des Herrn Rupp hat gegenüber der Röntgenmethode nicht nur den Vorteil, daß man die Verhältnisse an einer Oberfläche studieren kann, sondern auch, daß man das Wasserstoffatom im Gitter „sieht", während das bei Röntgenstrahlen nicht der Fall ist. Es liegt dies daran, daß die Elektronenwellen in viel stärkerer Wechselwirkung mit der Materie stehen als die Röntgenstrahlen, was sich auch in der Notwendigkeit äußert, bei gleicher Wellenlänge bei den Elektronen einen Brechungsindex einzuführen, bei den Röntgenstrahlen aber nicht.

Herr W. Frankenburger und K. Mayrhofer-Ludwigshafen a. Rh.:

STUDIEN ÜBER ATOMAR VERTEILTES EISEN.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DER OBERFLÄCHENKATALYSE.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.)

Die zur Erforschung des Mechanismus heterogener Katalysen angestellten Untersuchungen gehen einerseits auf exakte Verfolgung ihrer Kinetik aus, andrerseits auf eine Zergliederung des Reaktionsgeschehens in chemisch definierbare Einzelprozesse. Während die erstere Methode die experimentell beobachteten Geschwindigkeitswerte auf das Zusammenwirken molekularer Einzelgeschehnisse, wie Stoß-, Adsorptions-, Desorptions- und Umlagerungsvorgänge zurückzuführen sucht, indem schematisch deren Häufigkeit und Energiebilanz in Rechnung gesetzt wird, führt die zweite Methode zwar zu keinen Aussagen über das Zustandekommen der Geschwindigkeiten, hingegen zu solchen über die chemische bzw. physikalisch-chemische Natur jener Einzelgeschehnisse. Eine erschöpfende Analyse heterogen katalytischer Umsetzungen wird sich mit Vorteil beider Methoden bedienen.

Auf dem Gebiet der katalytischen NH_3-Synthese liegen bisher vorwiegend nur wissenschaftliche Untersuchungen des erstgenannten Typs vor, nämlich kinetische Studien der Ammoniakzersetzung[1]) an verschiedenen Metallen; es fehlt jedoch noch an Arbeiten, die sich eingehend mit dem chemischen Wesen der intermediären Stufen dieser Katalyse befassen[2]).

Ein Weg zur Isolierung der chemischen Zwischengebilde zwischen Reaktionsgenossen und Kontakten der Ammoniakkatalyse bietet sich in der vorsichtigen Zersetzung des Ammoniaks an den Katalysatormetallen und in der Beobachtung der dabei entstehenden Abbauprodukte; dieser Weg wurde bereits von einzelnen Forschern beschritten[1]) und ist auch weiterhin erfolgversprechend. Daneben dürfte aber auch der Versuch, die Synthese des Ammoniaks am Katalysator schrittweise zu verfolgen, wesentliche Aufklärung bringen, zumal da die erste Stufe der chemischen Wechselwirkung zwischen Wasserstoff sowie Stickstoff und den Kontaktmetallen, vor allem dem besonders wirksamen und in der technischen Synthese ausschließlich verwendeten Eisen, noch ungeklärt ist. Die Möglichkeit einer Nitridbildung aus Eisen und elementarem Stickstoff wurde schon wiederholt überprüft und in der wissenschaftlichen Literatur erörtert[2]); das Resultat dieser Untersuchungen war aber stets ein negatives. Auch über die Bindung des molekularen Wasserstoffs an metallischem Eisen liegen, abgesehen vom Studium von Adsorptions- und Lösungserscheinungen[3]), keine näheren Angaben[4]) vor. Dieser Befund

---

[1]) Vgl. z. B. M. Bodenstein und Kranendieck, Nernst Festschrift **1912**, 99; C. N. Hinshelwood und R. E. Burk, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1105 (1925); R. E. Burk, Proceed. Nat. Acad. Scienc. Wash. **13**, 67 (1927); C. M. Schwab, Ztschr. physikal. Chem. **129**, 161 (1927); C. H. Kunsman, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2100 (1928); C. M. Schwab, Vortrag Bunsenges. 1929; C. H. Kunsman, Science **65**, 527 (1927); R. E. Burk, Proc. Nat. Acad. Scienc **14**, 304 (1928); C. H. Kunsman, Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 688 (1929); A. Mittasch, E. Kuß & O. Emert, Ztschr. anorgan. Chem. **170**, 193 (1928).

[2]) Dies erscheint auch deshalb wünschenswert, weil durch das rein kinetische Studium die sich gegenseitig übergreifenden Neben- und Folgeprozesse der Katalyse bisweilen schwer in eindeutiger Weise zu entwirren sind.

[1]) Vgl. A. Mittasch, E. Kuß und O. Emert, Ztschr. Elektrochem. **34**, 829 (1928).

[2]) Z. B. Maxted, Journ. Soc. chem. Ind. **37**, T, 105 (1918); Baur und Voermann, Ztschr. physikal. Chem. **52**, 467 (1905); Noyes und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 475 (1921); weitere Literatur vgl. W. Frankenburger, Enzyklopädie der Technischen Chemie Bd. I, S. 391 (1928).

[3]) Vgl. z. B. A. Sieverts, Ztschr. angew. Chem. **41**, 858 (1928); W. A. Dew und H. S. Taylor, Journ. Physical Chem. **31**, 277 (1927).

[4]) Anmerkung bei der Korrektur: In analoger Weise wie NiH_3 (W. Schlank u. Th. Weichselfelder, Ber. **56**, 2230 (1923)) sind von Th. Weichselfelder die Verbindungen FeH_2 und FeH_6 durch Einwirkung von H_2 auf organische Verbindungen des Eisens gewonnen worden. (Ann. Chem. **447**, 64 (1926)); vgl. auch Diskussionsbemerkungen.

Digitized by Google

scheint uns aber die Möglichkeit einer intermediären Bindung dieser Gase am Metall noch nicht völlig auszuschließen, da ja reiches Versuchsmaterial, vor allem die Arbeiten von H. S. Taylor, dahin weisen, daß in vielen Fällen nur kleine Bezirke der Kontaktoberflächen, die „aktiven Stellen", sich katalytisch, also auch als Teilnehmer der Zwischenreaktionen, betätigen. In Anbetracht des verschwindenden Relativbetrags jener besonders reaktionsfähigen Oberflächenpartien gegenüber der Gesamtmasse des Katalysators ist es aber leicht verständlich, daß an ihnen erfolgende Umsetzungen sich der Beobachtung entziehen.

Unser Ziel war es nun, den Katalysator zu einem möglichst hohen Betrag in einer mit dem lokal begrenzten Zustand jener „aktiven Stellen" identischen oder zum mindesten ähnlichen Beschaffenheit zu erhalten, um daran — gewissermaßen in Reinkultur — die Zwischenstufen der Katalyse zu studieren. Leitend war dabei der Gesichtspunkt, daß Einzelatome des Metalls bzw. Teilchen aus wenigen Atomen diesen Zustand verkörpern. Im folgenden sollen die in dieser Absicht angestellten Untersuchungen geschildert werden, die zwar noch keine Lösung des gestellten Problems darstellen, jedoch zu gewissen Aufschlüssen über die Bindung des Wasserstoffs an Eisen sowie über das Wachstum von Metallschichten aus Einzelatomen und damit die Struktur von Katalysatoren geführt haben.

Den ersten Schritt auf diesem Weg bildet eine Untersuchung von A. Mittasch und einem von uns, bei der danach gefahndet wurde, ob freie Eisen-Atome im Gasraum im Gegensatz zum massiven Metall Stickstoff zu binden vermögen. Das Ergebnis war — im Gegensatz zu dem analoger Versuche mit Wolfram — ein negatives. In dieser, an anderer Stelle veröffentlichen Untersuchung[1]) wurden, in Analogie zu dem von J. Langmuir[2]) benützten und von uns nachgeprüften Verfahren mit Wolfram, elektrisch erhitzte Eisendrähte in einer verdünnten Atmosphäre (10^{-1} bis 10^{-2} mm Hg) von Stickstoff mit definierter Geschwindigkeit verdampft und manometrisch nach einer Druckabnahme des Gases geforscht: trotz der beträchtlichen, gaskinetisch errechneten Zahl gegenseitiger Zusammenstöße zwischen Eisenatomen und Stickstoffmolekülen im Gasraum ließ sich aber keine Aufzehrung des Stickstoffs beobachten.

Durch Häufung der Versuche zusammen mit Steigerung der Meßgenauigkeit gelang es uns nun in der Folge, schwache, von Versuch zu Versuch wechselnde Druckabnahme-Effekte bei analogen Experimenten mit Wasserstoff und Eisen zu beobachten, denen nun systematisch nachgegangen wurde. Es stellte sich in der Folge heraus, daß Kühlung der mit den auftreffenden Eisenatomen sich bedeckenden Gefäßwände jene Effekte erheblich verstärkte und besser reproduzierbar gestaltete.

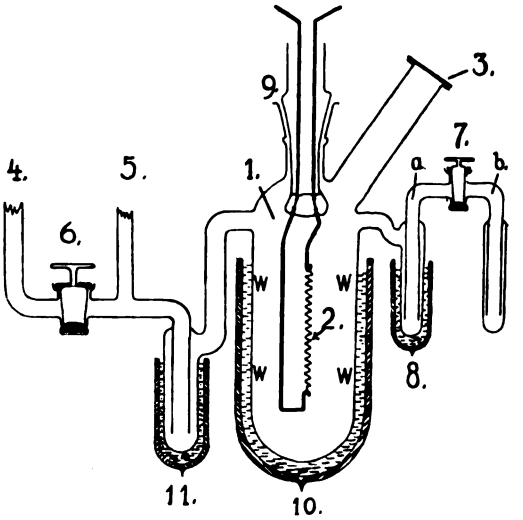


Fig. 1.

Fig. 1 stellt die verwendete Apparatur dar. In dem zylindrischen Reaktionsgefäß *1* von zirka 1500 ccm Inhalt (~ 7,5 cm Durchmesser) ist eine elektrisch heizbare Spirale *2* aus 0,1 mm starkem Eisendraht durch den Schliff *9* zentrisch eingeführt. Ein seitliches schräg nach oben angesetztes Rohr ist mit einer Planplatte *3* abgeschlossen, durch die die Temperatur des Glühdrahts während des Verdampfungsversuchs gemessen wird. Die Wände *W* des Reaktionsgefäßes, auf die sich der Metalldampf niederschlägt, werden durch das Kühlbad *10* auf der gewünschten Temperatur gehalten (Dewargefäß mit flüssigem N_2 bzw. Pentankältebädern). Zwischen dem Reaktionsgefäß und Quecksilberdichtungshahn 6 befindet sich ein Verbindungsrohr *5* zum Mc. Leod-Manometer und eine Ausfriertasche *11*. Über den Hahn *6* ist die Apparatur unter Zwischenschaltung mehrerer Ausfriertaschen mit einem Aggregat aus zwei hintereinander geschalteten Quecksilberdampfstrahlpumpen und einer Ölpumpe (als Vorvakuum) verbunden. Das Seitengefäß *7a* dient gegebenenfalls zur Aufnahme und konstanter Temperierung von Substanzen, deren Dampf gleichzeitig mit dem Eisendampf auf den Wänden des Reaktionsraums niedergeschlagen werden soll.

Als geeignetes Material für die Eisenspiralen erwies sich im Vakuum geschmolzenes Elektrolyteisen (Heraeus); Spiralen aus anderen Eisensorten waren wegen erheblichen Gasgehalts ungeeignet.

Die bei den Untersuchungen verwendeten Gase

[1]) Ztschr. physikal. Chem. (A) Haber Band, 386 (1928).

[2]) J. Langmuir, Ztschr. anorgan. Chem. **85**, 261 (1914).

Digitized by Google

wurden in der üblichen Weise gereinigt und geprüft. Der aus Bomben entnommene Wasserstoff wurde bei 650° C über Palladiumasbest, dann durch eine Plumbatlösung (Entfernung von Schwefelverbindungen) geleitet, über Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Kühlung mit flüssiger Luft von den letzten Feuchtigkeitsresten befreit.

Der ebenfalls aus Bomben entnommene Stickstoff wurde durch eine etwa 1,8 m lange Schicht von Kupferspänen (600°), dann über Titannitrid (800°) geleitet und mit Ätzkali — Phosphorpentoxyd — flüssiger Luft getrocknet.

Wasserstoff und Stickstoff wurden mit gelbem Phosphor auf Abwesenheit von Sauerstoff geprüft. Diese Probe zeigt noch 10^{-5} Vol.-% O_2 an[1]).

Die bei den Versuchen eintretenden Druckänderungen im Reaktionsraum wurden mit Mc. Leod-Manometern (Meßbereich von $6 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg) verfolgt; ihre Meßcapillaren waren durch Auswägen mit Quecksilber geeicht.

Das Volumen des gesamten, mit dem Reaktionsgefäß auch während des Versuchs kommunizierenden Raumes (Hahn (6), Mc. Leod Ausfriertasche (11), Reaktionsraum (1), Seitengefäß (7a), Hahn (7) wurde mit einem (in der Zeichnung nicht wiedergegebenen) Kölbchen bekannten Inhalts durch Druckmessungen bestimmt.

Die während eines Versuchs verdampfte Eisenmenge wurde jeweils nach drei Methoden bestimmt, nämlich 1. durch Wägung der leicht auszuwechselnden Spirale vor und nach dem Versuch (Gewichtsverlust), 2. durch analytische Bestimmung des an der Wand niedergeschlagenen Eisens (Analyse), 3. durch Berechnung auf Grund der von Langmuir gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeiten[2]) unter Zugrundelegung der pyrometrischen Temperaturbestimmungen (im Mittel 20 bis 30 Messungen während eines Versuches), der Größe der Drahtoberfläche und der Verdampfungszeiten.

Vor Beginn einer Versuchsreihe wurde der Reaktionsraum durch längeres Ausheizen mit einem Außenofen (bis etwa 350°) unter gleichzeitigem Evakuieren entgast. Hierbei zeigte es sich wiederholt, das neu angefertigte Glasteile die letzten Gasreste erst bei hohen Temperaturen und nach mehr als 24stündigem Evakuieren abgaben; ein einmal so vorbehandeltes Gefäß konnte dann trotz Ausspülens mit Säure und Wasser nach den Einzelversuchen innerhalb weniger Stunden wieder rasch entgast werden. Es scheint sich bei der erstmaligen Entgasung um eine irreversible Abgabe von im Glas fester gebundenen Wasser zu handeln. Die Eisenspirale wurde vor den Versuchen durch genügend langes Glühen unter gleichzeitigem Abpumpen entgast. Die Spirale wurde je nach den zu erzielenden Verdampfungsgeschwindigkeiten mit 1,5 bis 1,8 A geheizt; ihre Temperatur stellte sich dementsprechend auf 920 bis 1050° C ein. Mit den gereinigten, im Vorratskolben gesammelten Gasen wurde vor jedem Einzelversuch über Hahn 6 der Reaktionsraum gut ausgespült und dann bis zu dem erwünschten Anfangsdruck, gewöhnlich $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg gefüllt.

Die Genauigkeit bei der Messung der einzelnen Druckabnahme-Kurven ist lediglich durch die Fehlergrenzen der manometrischen Messung gegeben; sie beträgt herunter bis zu Drucken von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg im Mittel ca. $\pm 10\%$[1]).

Die Fehler bei der Bestimmung des in folgendem wiederholt diskutierten Verhältniswertes: verdampftes Eisen/aufgezehrter H_2 ($= Fe/H_2$) sind noch erheblich größer, da in diesen Wert außerdem die Unsicherheiten der Absolutbestimmung des verdampften Eisens sowie des aufgezehrten H_2 eingehen.

Diese Unsicherheiten lassen sich folgendermaßen abschätzen:

1. Bestimmung der insgesamt verschwundenen Wasserstoffmenge.

a) Mittlerer Fehler bei der Volumenbestimmung des Reaktionsraumes	$\pm$ 2%
b) Mittlerer Fehler der manometrischen Messung	$\pm$ 10%

2. Bestimmung des insgesamt verdampften Eisens.

a) Mittlerer Fehler der Pyrometerablesung	$\pm$ 2%
Mittlerer Fehler der Korrekturen für die Pyrometerablesung (Reflexionsverluste, Emissionsvermögen des Glühdrahtes)	$\pm$ 25%
b) Mittlerer Fehler der analytischen Fe-Bestimmung (Kolorimeter)[2])	$\pm$ 10%
c) Mittlerer Fehler der Wägung des Fe-Drahtes[3])	$\pm$ 0,5%
Mittl. Fehler des Wägungswertes infolge von Verlusten von Fe auf dem Weg Glühdraht-Wand	$\pm$ 3%
Die Eisenbestimmungsmethoden a), b) und c) wurden derart kombiniert, daß den nach Methode c) erhaltenen Werten das 3fache, den nach b) erhaltenen das 2fache „Gewicht" bei der Mittelwertbestimmung zugeteilt wurde wie bei den nach a) erhaltenen Werten. Wir schätzen den mittleren Fehler, der auf diese Weise durchgeführten Bestimmung des auf die Gefäßwand kondensierten Eisendampfes auf etwa	$\pm$ 10%

Der maximale Fehler des Verhältnisses Fe/H_2 ergibt sich demnach zu $\pm 2\%$ $\pm 10\%$ $\pm 10\%$ $\sim \pm 25\%$

[1]) G. Heyne, Ztschr. techn. Physik 6, 990 (1925).

[2]) H. A. Jones, J. Langmuir u. G. M. J. Mackay, Phys. Rev. 30, 201 (1927).

[1]) Die Abweichungen sind, wie Serienablesungen erwiesen, im Gebiete höherer Drucke (10^{-2} — 10^{-4} mm Hg) erheblich kleiner, für das Gebiet kleinerer Drucke (10^{-4} — 10^{-6} mm Hg) (ungenauere Eichung und Messung d. Mc. Leod!) größer als $\pm 10\%$.

[2]) Die Präzisionswägungen sowie Präzisionsanalysen wurden in dankenswerter Weise von Herrn. F. Graßner im analyt. Lab. des Werkes Oppau ausgeführt.

[3]) Vgl. Tabelle 1.

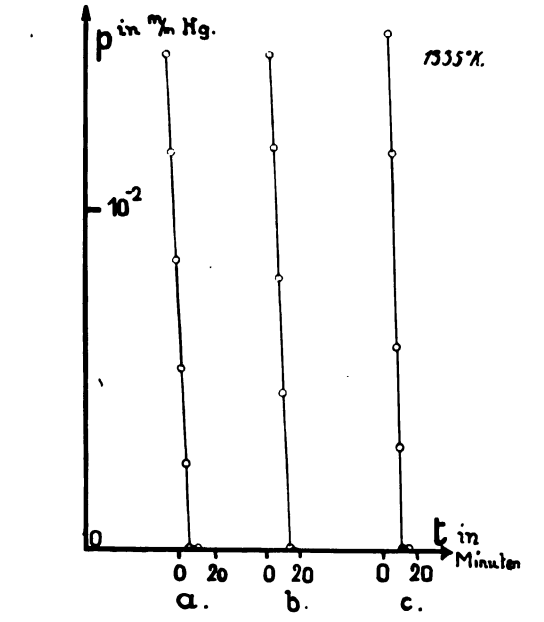
Digitized by Google

Tabelle 1.

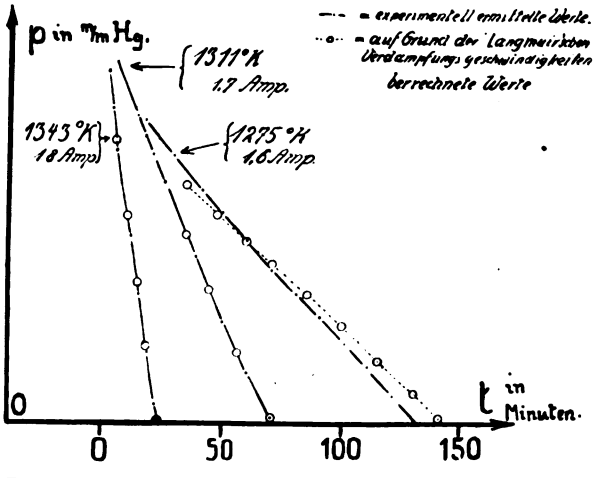
Messungen der während einzelner Versuchsreihen verdampften Eisenmengen aus:		
I. Berechnung auf Grund pyrometrischer Messungen und J. Langmuirschen Verdampfungsgeschwindigkeiten	II. Wägung der Spirale vor	III. Analyse des Eisenspiegels
mg	mg	mg
4,08	3,00	2,93
2,83	2,81	2,80
2,99	3,99	3,28
1,01	1,32	1,21
0,34	0,39	0,31

Der erwähnte Einfluß der Wandkühlung — bei diesen Versuchen mit flüssigem Stickstoff auf -195^0 — auf die Wasserstoff-Aufnahme durch verdampfendes Eisen legte den Gedanken nahe, daß es sich dabei nicht um eine homogene Reaktion im Gasraum, sondern um die Bindung von H_2 an den, auf die Kühlfläche gelangten Eisenatomen handelt[1]); allerdings konnte auch Stabilisierung einer, im Gasraum gebildeten und an weniger tief gekühlten Flächen wieder zerfallenden Eisenwasserstoff-Verbindung[2])vorliegen. Die weitere quantitative Verfolgung der Erscheinungen entschied zugunsten der Wandreaktion.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufzehrung erweist sich nämlich im Einzelversuch als konstant und bis zu den niedersten meßbaren Drucken[3]) herab druckunabhängig, d. h. nullter Ordnung; unter sonst gleichen Bedingungen wächst sie proportional mit der Verdampfungsgeschwindigkeit des Eisens, d. h. der Zahl der pro Zeiteinheit auf die Wand gelangenden Eisen-Atome (Fig. 2 und 3). Diese Druckunabhängigkeit auch im Gebiet sehr niedriger Drucke, steht nun im ausgesprochenen Gegensatz zu dem, was im Fall einer Vereinigung der Metallatome mit den Wasserstoffmolekülen im Gasraum zu erwarten ist; wie nämlich eine Berechnung der Stoßzahlen zwischen Fe-Atomen und H_2-Molekülen im Reaktionsraum erweist, müßte die Aufzehrungsgeschwindigkeit selbst im Fall der Wirksamkeit jedes Zusammenstoßes von H_2 mit Fe von demjenigen Gasdruck ab stark absinken, bei dem nicht mehr jedes zur Wand fliegende Eisenatom mit mindestens einem Wasserstoffmolekül zusammenstößt. Für die nor-



Gradliniger Verlauf der zeitlichen Abnahme des H_2-Druckes bei Verdampfungstemperatur des Fe-Drahtes = 1338° abs. und Kühlung der Gefäßwände auf — 195° C. a, b und c zeigen die Reproduzierbarkeit der Versuche.
Fig. 2.



Proportionalität zwischen Glühdrahttemperatur, d. h. Verdampfungsgeschwindigkeit u. Wasserstoffdruckabnahme.
—·— experimentell ermittelte Werte,
—o— auf Grund der Langmuirschen Verdampfungsgeschwindigkeiten ermittelte Werte.
Fig. 3.

malen Verhältnisse unserer Versuche (T_{Fe} — 1000° C, T_{H_2} — 800° (am Glühdraht) bis — 190° (an der Wand), Durchmesser des Reaktionsraumes ~ 7 cm) ergibt es sich[1]), daß die Aufnahmegeschwindigkeit bereits im Gebiet von 8 bis $10 \cdot 10^{-4}$ mm abnehmen müßte, um bei $1 \cdot 10^{-4}$ mm nur noch etwa $\frac{1}{8}$, bei $1 \cdot 10^{-5}$ mm $\frac{1}{80}$ ihres Wertes für

[1]) In Blindversuchen wurde nachgewiesen, daß ohne Eisenverdampfung keine Druckabnahme des Wasserstoffs eintritt.

[2]) Wir gebrauchen hier und im folgenden für die Anlagerung des Wasserstoffs an Eisen den Ausdruck „Verbindung", ohne uns damit gegen die Auffassung einer, im stöchiometrischen Verhältnis erfolgenden Adsorption wenden zu wollen. Daß allerdings ganz spezifische Valenzkräfte bei jener Anlagerung mitwirken, zeigt sich daran, daß unter gleichen Bedingungen andere Gase (Argon, Stickstoff) von Eisen, sowie Wasserstoff von andern sich niederschlagenden Metalldämpfen (z. B. Quecksilber) nicht gebunden werden.

[3]) Abgesehen von gewissen Störungen in einzelnen Versuchen, z. B. nach zu geringer vorheriger Entgasung der Apparatur.

[1]) Ausführliche Berechnung vgl. Anhang 1.

Digitized by Google

höhere Drucke zu betragen. Eine derart errechnete Kurve der zeitlichen Druckabnahme ist in Fig. 4 der experimentell gemessenen gegenübergestellt. Es zeigt sich daraus deutlich, daß hier keine Vereinigung der Komponenten im Gasraum vorliegen kann im Gegensatz zur Reaktion zwischen Wolframdampf und N_2-Molekülen, bei der die analog berechnete Druckabnahmekurve gut mit der gemessenen übereinstimmt. Andrerseits erweist die Berechnung für den Fall einer Reaktion zwischen den H_2-Molekeln und Eisen-Atomen an der Wand, daß ein dort befindliches Metallatom auch im Gebiet eben noch meßbarer H_2-Drucke in der Zeiteinheit erheblich mehr Stöße durch H_2-Moleküle als durch Fe-Atome erleidet[1]); dies führt aber im Fall einer nicht zu geringen Wirksamkeit der H_2-Stöße zu der experimentell gefundenen, weitgehenden Druckabhängigkeit der H_2-Aufzehrung.

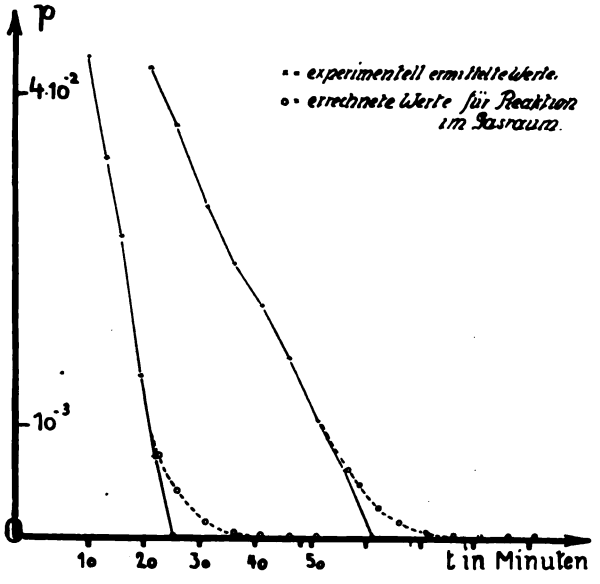
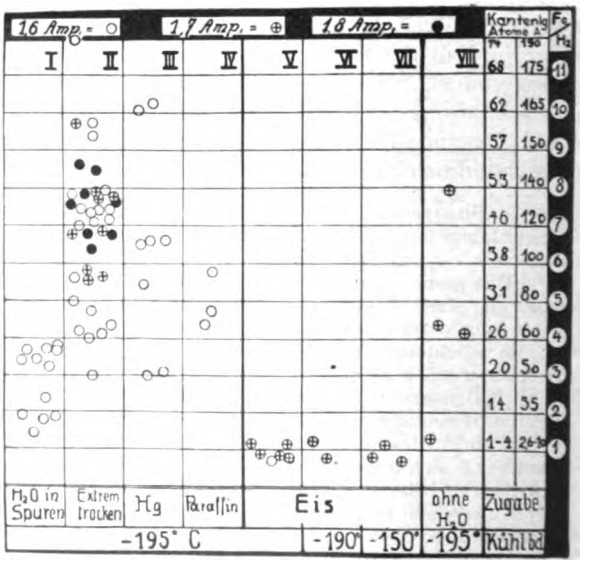


Fig. 4.

Eine Reihe weiterer Beobachtungen spricht nun dafür, daß die Aufnahmefähigkeit der sich ausbildenden Metallschichten für Wasserstoff weitgehend von ihrer Feinstruktur abhängt. Kurze Erwärmung der nach Beendigung eines Versuches erhaltenen, auf -195^0 gekühlten Eisenschichten auf -80^0 oder 0^0 bewirkt die Abgabe eines überwiegenden Anteils bzw. der Gesamtmenge vorher aufgenommenen Wasserstoffs; sofort erneute Tiefkühlung der Wände auf -195^0 aber keine erneute Aufnahme: der durch die Erwärmung entstandene Gasdruck bleibt — abgesehen vom Abkühlungseffekt — unvermindert bestehen. Auch zeigt es sich, daß im Hochvakuum verdampftes und auf tiefgekühlter Wand (-195^0) kondensiertes Eisen bei nachträglicher Zugabe von Wasserstoff — auch ohne inzwischen erfolgte Erwärmung — nur einen minimalen Bruchteil der Gasmenge aufnimmt, die bei Ausbildung der Metallschicht unter gleichzeitiger Anwesenheit des Gases gebunden wird. Der Schluß liegt nahe, daß diesen Effekten nicht eine Instabilität der Eisenwasserstoffverbindung selbst, z. B. im Sinne einer besonderen Tendenz zu thermischer Dissoziation zugrunde liegt, sondern vielmehr eine ausgeprägte Instabilität der, zur H_2-Aufnahme befähigten Verteilungsform des aus dem Dampfraum abgeschiedenen Metalles. Bekräftigt wird dieser Schluß durch später zu beschreibende Versuche, in denen durch Stabilisierung jener aufnahmefähigen Form des Metalls eine, selbst bei Zimmertemperatur bestehenbleibende Bindung des Wasserstoffs bewirkt wird.

Wir widmeten uns nun der Frage, welcher Natur diese besondere Verteilungsform des Metalles ist und welche Bedingungen ihre Beständigkeit erhöhen. Wie wir schon sahen, wirken günstig in diesem Sinn eine Gasaufnahme beim Entstehen der Schicht sowie möglichst tiefe Temperatur der Auffangfläche, beides Faktoren, die bekanntlich die Sammelkristallisation von Metallen, d. h. das Zusammentreten kleiner Teilchen zu größeren Gebilden verhindern oder zum mindesten stark verzögern. Um weiterhin näheres über die „Kleinheit" jener zur H_2-Aufnahme besonders befähigten Primärteilchen der Metallschicht zu erfahren — insbesondere ob es sich dabei um Fe-Atome handelt —, wurde das Zahlenverhältnis $\frac{Fe}{H_2}$ zwischen verdampften Eisenatomen und aufgenommenen Wasserstoffmolekeln für die Einzelversuche systematisch verfolgt.

Tabelle 2.



[1]) Ausführliche Berechnung vgl. Anhang 2.

Digitized by Google

Die vorstehende Tabelle 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem experimentellen Material; in ihrer rechten Spalte ist das erwähnte $\frac{Fe}{H_2}$-Verhältnis eingetragen. Während, wie oben gezeigt, der quantitative Verlauf eines Einzelversuchs ein klares Bild ergibt, galt dies, wenigstens zu Beginn unserer Untersuchungen, nicht für die Absolutwerte des Verhältnisses $\frac{Fe}{H_2}$. Die Ermittlung dieser Verhältniswerte basierte auf Bestimmung des Fe nach den erwähnten drei Methoden und der des Wasserstoffs aus den aufgenommenen bzw. den nach Erwärmung wiederabgegebenen Gasmengen (Druck- und Volumenbestimmung). Wie ersichtlich, schwanken die Werte bei den Anfangsversuchen (Kolumne I) beträchtlich, größenordnungsmäßig zeigen sie, daß auf relativ wenige (2 bis 4) Fe-Atome je ein H_2-Molekül aufgenommen wird. Diese, trotz sorgfältiger Wiederholung der Versuche nicht zu behebenden Schwankungen führten wir schließlich darauf zurück, daß eine von Versuch zu Versuch in wechselndem Betrag vorhandene verunreinigende Substanz die Verteilungsform der sich bildenden Metallschicht erheblich beeinflußt. Das bei der anfänglichen Versuchsanordnung nicht verhinderte Festfrieren von kleinen Quecksilbermengen sowie Spuren von Fettdämpfen an den mit Eisendampf sich bedeckenden Kühlflächen wurde daher durch Tiefkühlung des Ausfriergefäßes II[1]) zwischen dem Reaktionsraum und den Quecksilber und Hahnfett enthaltenden Teilen des Apparats unterbunden. Kolumne II zeigt das Resultat der mit dieser Anordnung ausgeführten Versuche. Das Einschalten des Ausfriergefäßes bewirkt ein deutliches Ansteigen des $\frac{Fe}{H_2}$-Verhältnisses auf höhere Werte, die sich besonders zwischen 7 und 8 häufen. Daß die Verdampfungsgeschwindigkeit des Metalls belanglos für die $\frac{Fe}{H_2}$-Werte ist, zeigt ihr Zusammenliegen für Versuche mit variierter Belastung und damit geänderter Verdampfungsgeschwindigkeit der Glühdrähte. Die geringe H_2-Aufnahme in diesen Versuchen ist zweifellos durch die Entfernung einer, im Ausfriergefäß zurückgehaltenen Substanz bedingt. Auftauen des Ausfriergefäßes bewirkte nämlich stets eine erhebliche Steigerung der Aufzehrungsgeschwindigkeit des Gases. Um die Natur des Stoffes festzustellen, der demnach eine Stabilisierung der wasserstoffbindenden Struktur der Metallschicht bewirkt, wurden hierauf unter Beibehaltung der Ausfriertasche Quecksilber (Kolumne III) und Paraffin[2]) (Kolumne IV) in das mit dem Reaktionsraum verbundene Seitengefäß *7a* verbracht und während der Versuche auf definierten Temperaturen und damit konstanten Verdampfungsgeschwindigkeiten gehalten; ihre in den Reaktionsraum sublimierenden Dämpfe werden in den dort sich bildenden Metallschichten mit eingeforen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, beeinflußt aber die Aufnahme der genannten Substanzen in die Eisenschicht weder die Absolutgröße noch den schwankenden Charakter der $\frac{Fe}{H_2}$-Werte, obgleich durch Erwärmen der Vortragsgefäße erhebliche Beträge von Hg- bzw. Paraffin-Dampf in die Metallschichten mit eingefroren wurden.

Ein klarer Effekt in der gesuchten Richtung ergab sich aber, als die Vorratsgefäße mit Eis beschickt wurden; dieses gibt bei Kühlung auf -30 bis -40^0 mit definierten, nicht allzu hohen Geschwindigkeiten Wasserdampf ab, der sich dann mit dem Eisendampf zusammen auf der Kühlfläche des Reaktionsraumes abscheidet. Das Fe/Hg_2-Verhältnis sank infolge dieser Maßnahme auf den Wert 1, d. h. pro Eisenatom wird unter diesen Bedingungen ein H_2-Molekül gebunden (Fig. 5).

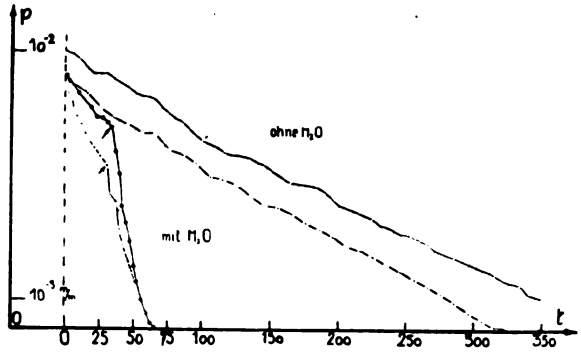


Fig. 5.

Blindversuche zeigten, daß ohne gleichzeitige Verdampfung des Metalls Wasserstoff nicht in die Eisschicht mit eingefroren wird. Auch treten, wie die Tabelle zeigt, die bisherigen Schwankungen der Einzelversuche erheblich zurück. Diese Umstände sprechen dafür, daß jedes auf die Kühlwand gelangte Eisenatom ein H_2-Molekül zu binden vermag, sofern es durch gleichzeitige Ausbildung einer Eishaut an der Vereinigung mit weiteren Metallatomen gehindert wird. Das Eis wirkt also gewissermaßen als „Störsubstanz" bei der Sammelkristallisation oder als „Schutzkolloid" für die primär sich abscheidenden Fe-Atome. Versuche mit Kühlung der Auffangwand auf -150^0 ändern an dem Ergebnis nichts: auch bei dieser höheren Temperatur ist die Stabilisierung der Metallatome durch die Eishaut sowie die Beständigkeit der Eisenwasserstoff-Verbindung die gleiche wie bei 195^0. Bei noch höherer Temperatur der Auffangfläche sind einwandfreie Messungen nicht mehr möglich, da sich dabei der Wasser-

[1]) Vgl. Fig. 1.

[2]) Als reiner erhältlicher, sonst aber dem Hahnfett ähnelnder Stoff.

Digitized by Google

dampf im Reaktionsraum infolge zu langsamer Kondensation an der Kühlwand anreichert und Störungen infolge thermischer Zersetzung am Glühdraht verursacht. Auch äußere Erscheinungen beweisen die verschiedene Verteilungsform des ohne und mit Eiszusatz entstehenden Metalls. Im ersteren Fall bilden sich glänzende, homogen erscheinende Eisenspiegel, im letzteren hingegen schwach gelblich gefärbte Eisschichten, die beim Erwärmen auf Zimmertemperatur und Absublimieren des Eises unter Verdunkelung ihres Farbtones über Graubraun bis Schwarz schrumpfen und einen äußerst leichten, flockigen Eisenschwamm hinterlassen. Bemerkenswert ist, daß während dieses Vorganges die das atomarme Metall enthaltende Eisschichten im Gegensatz zu normalen, ruhig von der Wand absublimierenden Eiskrusten sich als elastische, täuschend kautschukähnliche Häute unter Faltenbildung und Schrumpfung von den Gefäßwänden ablösen. Fig. 6 zeigt dieses Phänomen, das vielleicht auf einer faserartig orientierten Sammelkristallisation der Metallatome während der Verschwindens der Eisschicht beruht.

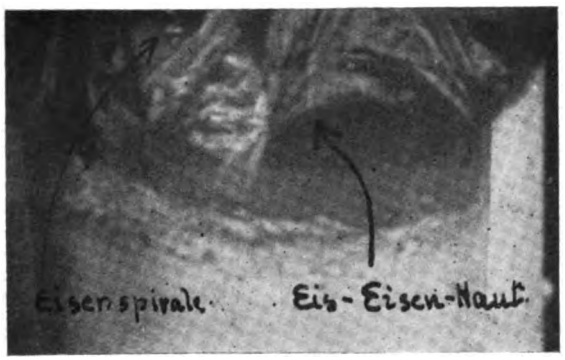


Fig. 6.

Auf Grund dieser Feststellung einer Bindung von H_2 an Fe im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 lassen sich nun unserer Ansicht nach die Schwankungen und höheren Werte des Fe/H_2-Verhältnisses in den früheren Versuchen darauf zurückführen[1]), daß dort, je nach dem Maß der erreichten Extremtrocknung des Reaktionsraumes, eine mehr oder minder weitgehende Vereinigung der primär in der Wandschicht sich abscheidenden Metallatome zu Einzelteilchen stattfindet, wobei dann nur noch die in die Oberfläche dieser Einzelteilchen sich einordnenden Fe-Atome ihre primär angelagerten H_2-Molekeln festhalten, die in ihr Inneres eingebauten, das Gas, aber abgeben[2]). Unter Zugrundelegung der experimentell bestimmten Fe/H_2-Werte läßt sich so für die Primärteilchen der Metallschicht das Verhältnis Gesamtatome/Oberflächenatome und daraus ihre durchschnittliche Atomzahl und Kantenlänge abschätzen (vgl. Tabelle 2)[1]). Bemerkenswert ist dabei, daß die Größenordnung der, unter gleichzeitiger Aufnahme von H_2, hingegen in Abwesenheit einer weiteren „Störsubstanz", sich bildenden Teilchen (Tabelle 2, Kolonne 2) sich etwa mit derjenigen deckt, die Smekal[2]) auf Grund völlig andrer Erscheinungen für die Mikrobausteine metallischer Gefüge errechnet (mittlere Atomzahl $6 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^5$ Atome, entsprechend durchschnittlichen Kantenlängen von 40 bis 60 Atomen $\sim$ 1 bis $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm).

Die Unbeständigkeit der die Metallatome stabilisierenden Eisschichten stellte uns im weiteren vor die Aufgabe, nach anderen, dem Eis ähnlich wirkenden, aber temperaturbeständigen „Störsubstanzen" zu suchen. Es liegt nahe, dabei an die sogenannten „Aktivatoren" der metallischen Kontakte zu denken, Zusätze, die nach den grundlegenden Arbeiten von Mittasch die Leistungsfähigkeit und Beständigkeit von Kontaktsubstanzen erheblich erhöhen[3]); für metallisches Eisen ist z. B. die günstige Wirkung von Al_2O_3 wohl bekannt. Zu unseren vorläufigen Versuchen wählten wir als relativ leicht verdampfenden Stoff Natriumchlorid.

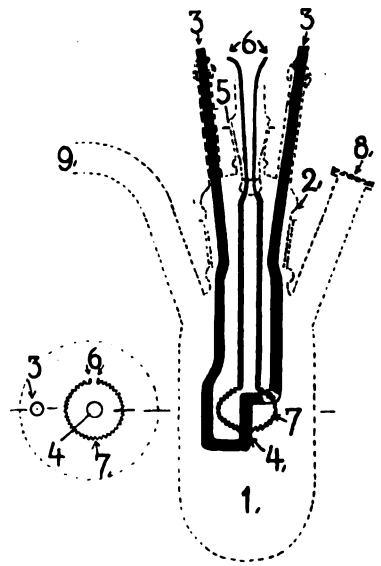


Fig. 7.

[1]) Wir möchten betonen, daß dieser Schluß vermutlich berechtigt, aber doch nicht zwingend ist; so wäre es immerhin auch nicht ausgeschlossen, daß die in der Oberfläche größerer Fe-Teilchen eingebauten Fe-Atome den H_2 in anderem Verhältnis binden wie „isolierte" Fe-Atome.

[2]) Nähere Begründung hierzu vgl. Anhang, 3.

[1]) Hierbei ist eine würfelförmige Gestalt der Metallpartikel angenommen; bei einer, in Anbetracht der geringen Dicke der Wandschichten wahrscheinlichen flachen Gestaltung der Partikel sind die Kantenlängen für Länge und Breite größer, für die Höhe niedriger als die Mittelwerte der Würfelkanten; die Atomzahl pro Teilchen ändert sich mit deren Form nur wenig.

[2]) Vgl. z B. A. Smekal, Physikal. Ztschr. **26**, 707 (1925), **27**, 837 (1926); Verhandl. Dtsch. phys. Ges. (3) **6**, 50, 52 (1925); Ann. Phys. Chem. (4) **83**, 1202 (1927).

[3]) Vgl. A. Mittasch, Ber. **59**, B. 13 (1926); vgl. auch Zusammenstellung bei W. Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. **41**, 528 (1928).

Digitized by Google

Fig. 7 zeigt die dementsprechend geänderte Versuchsanordnung. Die Eisenspirale bildet einen horizontalen Kreis, in dessen Achse ein elektrisch heizbarer, mit sorgfältig entgastem Natriumchlorid gefüllter Zylinder aus Molybdän-Drahtnetz senkrecht aufgehängt ist. Mit dieser Anordnung lassen sich, je nach Belastung von Eisendraht oder Salzzylinder beliebige Gemische von Metall- und Salzdampf auf den Wänden erzeugen. Der Vorteil dieser Schichten gegenüber den Eisen-Eisschichten ist ihre Temperaturbeständigkeit, die das Arbeiten mit weniger tiefgekühlten Wänden erlaubt. Die bisherigen Messungen der Wasserstoffaufnahme in derartigen Schichten zeigen eindeutig, daß auch das Salz eine Hemmung der Sammelkristallisation innerhalb des Metalles bewirkt: es gelingt so, selbst bei Temperaturen der Auffangflächen von 0° noch ganz erhebliche Wasserstoffmengen an Eisen zu binden, während bei Abwesenheit des Salzes bei dieser Temperatur nur minimale Mengen des Gases in die Schicht aufgenommen werden. Die bisherigen Bestimmungen des Fe/H_2-Verhältnisses bestätigen dies; auch im Gebiet von 0° C bis 25° C entstehen nur Partikel bis zu höchstens 20 Atomen Kantenlänge ($\sim 6 \cdot 10^{-7}$ cm). Ferner zeigen Erwärmungsversuche mit den Eisen-Salzschichten, daß die Bindung des Wasserstoffs an das Metall auch in diesem relativ hohen Temperaturgebiet eine recht stabile sein muß; so geben z. B. bei — 100°, — 80° und 0° erzeugte Schichten keine meßbaren Gasmengen bei Erwärmen auf 30° ab.

Die so mittels des Minderbetrags an aufgenommenem Wasserstoff gewonnenen Anhaltspunkte für die mittleren Teilchengrößen innerhalb der Metallschichten sollen noch durch röntgenographische Messungen kontrolliert werden[1]). Hier sei noch der Versuch gemacht, sie zu der Frage der „aktiven Stellen" am Katalysator in Beziehung zu setzen. Folgende Tabelle 3 gibt eine schematische Zusammenstellung der Relativwerte aktive Stellen/Gesamtfläche für Teilchen verschiedener Größe und Herstellungsart unter den beiden versuchsweise gemachten Annahmen, daß a) nur die an Ecken, b) nur die an Ecken und Kanten sitzenden Atome der Einzelteilchen als Zentren der Oberflächenkatalyse, d. h. bei der NH_3-Synthese als Zentren einer chemischen Stickstoffbindung wirken.

Die in den beiden unteren Spalten der Tabelle 3 für massive Eisenkontakte gegebenen Aktivitätswerte sind von Almquist[2]) auf Grund von Messungen ihrer Vergiftbarkeit durch O_2 und H_2O-Dampf geschätzt. Bei alleiniger Aktivität der „Eckenatome" würde demnach der normale, aktivierte Eisenkontakt Einzelteilchen enthalten, die den in unseren Versuchen bei 0° in H_2-Atmosphäre und mit Salz als Störsubstanz entstandenen entsprechen, der unaktivierte solche von 40 bis 60 Atomen Kantenlänge, die den bei — 195° bis — 150° extremer Trocknung und Gegenwart von H_2 entstehenden Teilchen ähneln müßten. Die für Aktivität von Ecken und Kanten sich errechnenden Teilchengrößen dieser Eisenkontakte liegen beträchtlich über den in unseren Kondensationsschichten auf Grund ihrer Wasserstoffaufnahme geschätzten. Letzteres erscheint in Anbetracht der erheblich höheren Entstehungstemperatur der Metallteilchen der Almquistschen Kontakte (Reduktionsvorgang bei 444° C) eher glaubhaft, so daß die Mitbetätigung der Teilchenkanten

[1]) Vgl. zur Frage der Feinstruktur metallischer Oberflächen die Arbeiten von Pohl über deren Zusammenhang mit lichtelektrischen Effekten (Naturwiss. **14**, 214 (1926) sowie S. Dembinska, Ztschr. Physik **54**, 46 (1929) und H. Murmann, Ztschr. Physik **54**, 755 (1929).

[2]) J. A. Almquist, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2820 (1926).

Tabelle 3.

Fe/H_2	Kantenlänge der Einzelteilchen in Atomen	Kantenlänge der Einzelteilchen in Å	Verhältnis aktive Stellen zur Gesamtfläche für alleinige Aktivität von a) Ecken	Verhältnis aktive Stellen zur Gesamtfläche für alleinige Aktivität von b) Ecken und Kanten	Bemerkungen zur Herstellungsart
1	1—4	2,6—10	$1 - \frac{1}{8}$	$1 - \frac{1}{3}$	Bei — 195 bis — 150° in Gegenwart von H_2 und Eis kondensierter Eisendampf
2 bis 5	15—30	32—75	$\frac{1}{100} - \frac{1}{700}$	$\frac{1}{5} - \frac{1}{15}$	Bei — 100 bis + 20° in Gegenwart von H_2 und NaCl-Dampf kondensierter Eisendampf
3 bis 6	20—40	50—100	$\frac{1}{300} - \frac{1}{1200}$	$\frac{1}{7} - \frac{1}{20}$	Bei — 195 bis — 150° in Gegenwart von H_2 und Feuchtigkeitsspuren kondensierter Eisendampf
7 bis 9	40—60	100—150	$\frac{1}{1200} - \frac{1}{2500}$	$\frac{1}{20} - \frac{1}{30}$	Bei — 195 bis — 150° in Gegenwart von H_2 und extremer Trockenheit kondensierter Eisendampf
$\sim$ 70	$\sim$ 400	$\sim$ 1000		$\sim \frac{1}{200}$ [1])	Aktivierter Eisenkontakt durch Reduktion eines Al_2O- und H_2O-haltigen Eisenoxyds bei 444° C
$\sim$ 700	$\sim$ 4000	$\sim$ 10000		$\sim \frac{1}{2000}$ [1])	Nicht aktivierter Eisenkontakt durch Reduktion von reinem Eisenoxyd bei 444° C

[1]) Schätzung gemäß J. A. Almquist, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2820 (1926).

Digitized by Google

beim katalytischen Reaktionsverlauf an Wahrscheinlichkeit gewinnt[1]).

Weitere Messungen, auch unter Verwendung andrer Aktivatorsubstanzen, sind zum Studium des Verhaltens dieser temperaturbeständigeren Schichten noch nötig; vor allem hoffen wir, mit derartigen, den normalen Kontakten ähnelnden, in ihrer Feinstruktur aber annähernd definierbaren Präparaten der noch offenen Frage der Stickstoffbindung näher zu kommen.

Für die Natur der Stickstoffbindung an Eisen geben nämlich die bisher geschilderten Versuche keinen genaueren Anhalt. Experimente in Stickstoffatmosphäre unter Bedingungen (Eis als Störsubstanz, tiefgekühlte Wände), unter denen in Wasserstoff Fe/H_2-Werte $= 1$ erzielt wurden und die somit auf ausreichende Stabilisierung der Metallatome schließen ließen, ergaben nicht die mindesten Anzeichen einer Stickstoffaufzehrung[2]). Auch Versuche mit H_2/N_2-Gemischen variierter Zusammensetzung führten nicht weiter: in ihnen wurde lediglich eine Trennung der Gase infolge der Bindung des Wasserstoffs in der Metallschicht und Verbleibens des Stickstoffs im Gasraum bewirkt. Analysen der Wandschichten sowie der durch Erwärmung aus ihnen ausgetriebenen Gase auf gebundenen Stickstoff ergaben in Blindversuchen und in den mit Stickstoff allein ausgeführten Experimenten ein völlig negatives, in den mit H_2/N_2-Gemischen unternommenen ein äußerst schwach positives Resultat. Da aber letzteres knapp an der Fehlergrenze der Nachweismethode liegt, möchten wir diesem Befund vorerst noch kein besonderes Gewicht beilegen. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß äußerst feine Verteilung des katalysierenden Metalls sowie eine vorherige Bindung des Wasserstoffs an ihm zwar notwendige, aber noch nicht hinreichende Vorbedingungen zur intermediären Bindung des Stickstoffs darstellen[3]); allem Anschein nach ist eine zusätzliche Bedingung in der thermischen Aktivierung der N_2-Molekeln gegeben[4]), die bei unseren Tieftemperaturversuchen naturgemäß in völlig unzureichendem Grade erfüllt war. Wie oben erwähnt, weisen die bisherigen Versuche zur Darstellung temperaturbeständiger, strukturell definierter Schichten aus Metall und „Störsubstanz" den Weg, auf dem vielleicht auch das Problem der Stickstoffbindung eine Klärung erfahren kann.

[1]) Vgl. hierzu das zur Stütze dieser Ansicht neuerdings von G.-M. Schwab und E. Pietsch beigebrachte Material.

[2]) Anfänglich beobachtete Effekte erwiesen sich in Blindversuchen als Täuschungen, verursacht durch eine Okklusion des N_2 in den sich bildenden Eisschichten bei tiefen Temperaturen der Auffangwände (— 195 bis etwa — 160°).

[3]) Gemäß freundlicher mündlicher Mitteilung hat Herr Dr. Hochheim im physikalischen Laboratorium Oppau vor längerer Zeit Adsorptionsversuche von H_2 und N_2 an Fe ausgeführt; hierbei zeigte es sich, daß N_2 von reinem Fe praktisch nicht adsorbiert wurde, hingegen in merklichem Maße von Fe, das bereits H_2 adsorbiert hat.

[4]) D. h., daß nur ein Bruchteil $e^{-\frac{Q}{RT}}$ der vorhandenen N_2-Molekeln reaktionsfähig ist; für kleine T und einigermaßen beträchtliche Q-Werte ist aber dieser Bruchteil verschwindend klein.

Anhang 1.

Berechnung der Zusammenstoßwahrscheinlichkeit eines vom Draht zur Gefäßwand fliegenden Fe-Atoms mit H_2-Molekeln bei niedrigen Gasdrucken.

Die Geschwindigkeit eines Fe-Atoms, das mit der absoluten Temperatur $T = 1290^0$ von dem mit 1,7 A geheizten Draht aus das Reaktionsgefäß durchfliegt, ist

$$\bar{w} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} = 2\sqrt{\frac{2 \cdot 8{,}3 \cdot 10^7 \cdot 1290}{3{,}14 \cdot 56}} = 6{,}9 \cdot 10^4 \text{ cm/sec.}$$

Für den Querschnittradius des Reaktionsgefäßes $r = 3{,}2$ cm beträgt die mittlere Fluglänge etwa 7 cm, somit ist die Aufenthaltszeit des Fe-Atoms im Gasraum $\frac{7}{6{,}9 \cdot 10^4} \simeq 10^{-4}$ sec.

Die Temperatur des H_2 an der Wand beträgt etwa $-130^0\,C \simeq 140^0\,K$, dann ist für den Druck $p = 10^{-3}$ mm die Zahl der Zusammenstöße Z zwischen H_2 und einem Fe-Atom pro sec[1]).

$$Z = 2\sqrt{2\pi} \cdot \frac{N_{H_2}}{V}\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \cdot KT}$$

$$= 2\sqrt{2\pi} \cdot 7 \cdot 10^{13}\left(\frac{(2{,}5 + 2{,}7) \cdot 10^{-8}}{2}\right)^2 \times \sqrt{\frac{58}{112}} \cdot 8{,}3 \cdot 10^7 \cdot 140 = 18340.$$

Für $T = 730^0$ des H_2 (am Glühdraht) ist beim gleichen Druck

$$Z = 2\sqrt{2\pi}\frac{N_{H_2}}{V}\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \cdot KT} = 5 \cdot 10^{13} \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 20{,}5 \cdot 10^4 = 6970.$$

Somit stößt ein H_2-Molekül in der Nähe der gekühlten Wand in 10^{-4} sec etwa 1,8 mal, in Nähe des Drahtes etwa 0,7 mal, d. h. im Mittel etwa 1,3 mal mit einem den Reaktionsraum durchquerenden Fe-Atom zusammen; bei einem Druck des H_2 $p = \frac{1}{1{,}3} \cdot 10^{-3}$ mm $= 8 \cdot 10^{-4}$ mm ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Stoßes nur noch $= 1$; bei $1 \cdot 10^{-4}$ mm etwa $\frac{1}{8}$, bei $1 \cdot 10^{-5}$ mm $\frac{1}{80}$. Dementsprechend müßte im Falle einer Reaktion im Gasraum die H_2-Aufzehrung bei diesen Drucken

[1]) Herzfeld, Kinet. Theorie der Wärme, Vieweg, Braunschweig 1925, S. 46.

Digitized by Google

auf die entsprechenden Bruchteile ihres, für höhere Drucke konstanten Wertes sinken.

Anhang 2.

Berechnung zur Kinetik einer Aufnahme der H_2-Molekeln durch die an der gekühlten Wand sitzenden Fe-Atome.

Die experimentell gefundene Druckunabhängigkeit der H_2-Aufzehrung ist dann mit einer Anlagerung der H_2-Molekeln an Fe-Atome auf der gekühlten Wand verträglich, wenn auch bei den niedersten meßbaren Gasdrucken und größten verwendeten Verdampfungsgeschwindigkeiten auf die Flächeneinheit pro Zeiteinheit erheblich mehr Gasmoleküle als Metallatome auftreffen; bei einigermaßen gutem „Wirkungsgrad" der H_2-Stöße auf die Eisenatome muß dann die Kondensation der letzteren auf der Kühlwand als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend sein. In einem Gas vom Druck p, Molekulargewicht M und Temperatur T erfolgen pro sec $\frac{L \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}}$ Stöße[1]) auf den cm^2 einer Grenzfläche, d. h. für H_2 von durchschnittlich 300° C beim Druck von

10^{-2} mm Hg	$1{,}42 \cdot 10^{19}$
10^{-3} mm Hg	$1{,}42 \cdot 10^{18}$
10^{-4} mm Hg	$1{,}42 \cdot 10^{17}$
10^{-5} mm Hg	$1{,}42 \cdot 10^{16}$

Stöße pro cm^2 und sec.

Demgegenüber beträgt die Stoßzahl der pro cm^2 und sec auftreffenden Fe-Atome bei Verdampfungsgeschwindigkeiten des Metalls von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ sec^{-1} cm^{-2} (entsprechend 1,6 bis 1,8 A Belastung unserer Glühdrähte) $1{,}1 \cdot 10^{12}$ bis $1{,}1 \cdot 10^{13}$ (berechnet aus Flächenausdehnung der gebildeten Eisenschicht und Zeit ihrer Ausbildung). Die Bedingung einer erheblich höheren Stoßzahl der Gasmolekeln auf die Flächeneinheit ist somit weitgehend erfüllt.

Anhang 3.

Über den Mechanismus der Teilchenvergrößerung in der unter H_2-Aufnahme entstehenden Eisenschicht bei Abwesenheit einer weiteren, das Teilchenwachstum störenden Substanz (extreme Trocknung).

Bestünde eine Konkurrenz zwischen der Geschwindigkeit der Teilchenbildung aus den auf die Wand treffenden Metallatomen, d. h. einem vom H_2-Druck unabhängigen Vorgang, und der Geschwindigkeit der Anlagerung von H_2-Molekeln an die Einzelatome, d. h. einem mit dem H_2-Druck proportional sich verlangsamenden Vorgang, so müßte in diesen Versuchen die Geschwindigkeit der Gasaufzehrung mit dem Gasdruck abnehmen; dies ist aber nicht der Fall: die Geschwindigkeit und damit der Fe/H_2-Wert bleibt während des Einzelversuches praktisch konstant.

Somit bleiben die Möglichkeiten: 1. Die Bildung der Metallteilchen bis zu einer ganz bestimmten durchschnittlichen Größe erfolgt sehr rasch, auch bei den höchsten Gasdrucken gegenüber der H_2-Aufnahme, so daß jedes dieser Teilchen (entsprechend dem Fe/H_2-Wert 7 bis 8 von 1,2 bis $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm Kantenlänge) erst nachträglich an seiner Oberfläche H_2-Molekeln anlagert.

2. Die H_2-Aufnahme pro Eisenatom erfolgt sehr rasch, auch bei den niedersten Gasdrucken, gegenüber der Teilchenbildung, die infolge dieser primären Wasserstoffbindung erschwert ist und deshalb nur bis zu der erwähnten durchschnittlichen Größe erfolgt.

Mechanismus 2 hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich, da in Fall 1 die Größe der sich bildenden Metallteilchen voraussichtlich mit der Zahl der pro Zeiteinheit auftreffenden Fe-Atome, d. h. der Verdampfungsgeschwindigkeit steigen müßte, während das Experiment zeigt, daß die Fe/H_2-Werte trotz Variierung der Verdampfungsgeschwindigkeiten konstant bleiben. Ferner ist ein Stehenbleiben des Teilchenwachstums nach Erreichung bestimmter Teilchengrößen ohne Einfluß einer primären Gasaufnahme nicht anzunehmen, da die im Hochvakuum auf gekühlter Wand erzeugten Schichten anscheinend weitgehender Sammelkristallisation unterliegen[1]). Endlich zeigt die quantitative Berechnung der Stoßzahlen zwischen einem, an der Wand sitzenden Fe-Atom einerseits, H_2-Molekeln (auch bei niedrigem Druck) und weiteren Fe-Atomen andrerseits (vgl. Anhang 2), daß eine primäre Anlagerung von je einer H_2-Molekel an jedes, auf die Wand gelangte Fe-Atom bedeutend rascher erfolgt als der Aufbau der Metallteilchen aus den auftreffenden Fe-Atomen.

[1]) L = Loschmidtsche Zahl.

[1]) Vgl. S. 594, unten.

DISKUSSION.

Herr Cassel-Berlin: Zu der Frage, ob N an Eisen chemisch gebunden vorkommt, möchte ich an ein schon lange bekanntes Verfahren von Hannemann erinnern, der bei höheren Temperaturen über Eisen geleiteten Stickstoff zur Passivierung der Oberflächen technisch auswertet:

Herr Dr. Frankenburger: Die Existenz von Eisen-Stickstoffverbindungen, wie Fe_3N und Fe_4N ist wohlbekannt[1]), jedoch ist es bisher nur gelungen, sie aus metallischem Eisen durch Einwirkung von Ammoniak herzustellen. Bei Behandlung von reinem metallischen Eisen mit elementarem Stickstoff wurden bisher nur Lösungs-

[1]) Vgl. z. B. Hägg, Nature **121**, 826; **122**, 314 (1928). R. Brill, Naturw. **16**, 593 (1928); Ztschr. Kristallogr. **68**, 379 (1928).

Digitized by Google

effekte beobachtet und auch das nur oberhalb 900° C an γ-Eisen[1]), während bei der zwischen 400 und 500° C sich vollziehenden katalytischen NH_3-Synthese α-Eisen als Kontaktsubstanz zugegen ist. Beobachtungen einer Bindung elementaren Stickstoffs an rohem, metallurgisch gewonnenem Eisen sagen über das Verhalten des reinen Metalls wenig aus, da der Wasserstoffgehalt des technischen Metalls eine katalytische Bildung von NH_3 und sekundär die oben erwähnte Nitridbildung zu bewirken vermag, ganz abgesehen davon, daß infolge des Kohlen- bzw. Carbidgehaltes dieser Eisensorten der Stickstoff auch als Cyanidstickstoff gebunden werden kann.

Herr Weichselfelder, Berlin: 1. Der Herr Vortragende machte einleitend die Bemerkung, daß in der Literatur ein Nachweis über die Bindung von Eisen an Stickstoff bisher nicht vorliegt und daß dies auch für Eisen und Wasserstoff zutrifft.

Ich darf dagegen die Feststellung machen, daß ich bereits vor vier Jahren in der Lage war, zwei Eisenhydride FeH_2 und FeH_6 darzustellen und analytisch zu charakterisieren. Ich erlaube mir, auf meine Veröffentlichung (Ann. d. Chemie **447**, Febr.-Heft, 1926) hinzuweisen. Soweit die Eigenschaften des FeH_2 durch Herrn Frankenburger und mich selbst bereits festgestellt sind, dürfte es sich, auch was die Wasserempfindlichkeit anlangt, um die gleiche Substanz handeln.

2. Auch bei meinen Versuchen erfolgt die Bildung des FeH_2 aus H_2-Gas und atomarem Eisen gerade so, wie im Falle des Nickelhydrids NiH_2, wobei das atomare Metall durch Zersetzung eines Metallphenyls entsteht, welches seinerseits durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Metallchlorid gebildet wird.

Herr Dr. Frankenburger: Ich danke für den Hinweis auf diese interessanten Feststellungen und bedaure, daß diese mir bei Durchsicht der Literatur entgangen sind; unser Hauptaugenmerk hatten wir nämlich der Frage gewidmet, ob Beobachtungen über eine Bindung elementaren Wasserstoffs an metallisches Eisen vorliegen.

Herr R. Wietzel (Oppau, Laboratorium Mittasch): Im Zusammenhang mit der von Herrn Frankenburger gefundenen Tatsache, daß jedes aktive Eisenatom 1 Wasserstoffmolekül zu absorbieren vermag, möchte ich erwähnen, daß unsere Untersuchungen an unserem Kontakt für die Methylalkoholsynthese, der im wesentlichen aus ZnO besteht und aus Bausteinen von der Größenordnung 10^{-5} cm aufgebaut ist, ergeben haben, daß jedes an der Oberfläche liegende ZnO gerade ein Wasserstoffmolekül zu absorbieren vermag.

Herr Polanyi, Berlin: Wenn es, wie ich annehmen möchte, für die Aktivierung des Stickstoffs auf die dissoziierende Kraft des Kontakts ankommt (also nicht auf die Bindungswärme von N_2, sondern auf die Differenz zwischen Bindungswärme von molekularem und atomarem Stickstoff), so ist keineswegs kennzeichnend für die Aktivierung, daß N_2 gebunden wird. Ein besseres Kennzeichen wäre die die dissoziierende Kraft direkt anzeigende rekombinierende Wirkung, die das Eisen auf atomaren Stickstoff ausübt.

Herr Dr. Frankenburger: Ich möchte hierauf erwidern, daß die Vermutung einer intermediären Bindung des Stickstoffs an Eisen eine Arbeitshypothese unserer experimentellen Untersuchung darstellt, kein von uns aufgestelltes Postulat. Immerhin ist zu erwarten, daß — gerade auf Grund Ihrer Ansichten über die Erleichterung von Moleküldissoziationen an festen Oberflächen — die, eine sehr beträchtliche Dissoziationsarbeit ($\sim$ 9 V) erfordernde Spaltung des N_2-Moleküls am Katalysator nur dann in merklichem Maße erfolgen wird, wenn die entstehenden N-Atome mit sehr erheblicher Adsorptionsenergie (schätzungsweise $\geqq$ 3 V pro Atom) an der Oberfläche festgehalten werden. Eine derartig feste, größenordnungsmäßig sicher in den Bereich chemischer Bindung weisende Adsorption der N-Atome an Fe läßt aber darauf schließen, daß ihre Desorption nur relativ langsam erfolgen würde, d. h. daß auch mit einer „Dissoziation" des N_2-Moleküls am Katalysator eine relativ beständige Bindung N — Fe verknüpft sein müßte. Außerdem erweisen im Gang befindliche Abbauversuche von NH_3 an Fe und Wolfram bei relativ niedrigen Temperaturen, daß dabei Zwischenverbindungen von Amid- bzw. Imid- und nitridartiger Zusammensetzung entstehen. Dementsprechend ist auch bei der Synthese die intermediäre Bildung derartiger Zwischenverbindungen zu vermuten, die sich ja nur der Nomenklatur nach von stöchiometrisch an der Katalysatoroberfläche fest gebundenen N-Atomen unterscheiden. Der vorgeschlagene Versuch über die Rekombinationswirkung des Eisens auf atomaren Stickstoff erscheint auch uns äußerst aufschlußreich.

[1]) Sieverts, Ztschr. physikal. Chem. **60**, 129 (1907); Ztschrft. Elektrochem. **16**, 707 (1927).

Herren H. Kälberer, H. Mark und C. Schuster-Ludwigshafen a. Rh.:

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES ADSORPTIONSVORGANGES.

Die bekannten Schwierigkeiten bei der Aufstellung einer Adsorptionsisotherme über einen größeren Druckbereich beruhen im wesentlichen darauf, daß man die gegenseitige Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle aufeinander rechnerisch nicht exakt erfassen kann. Im Gebiet sehr geringer Belegungsdichten, wo eine solche Wechselwirkung noch nicht in Betracht kommen sollte, liefert die Theorie lineares Ansteigen der adsorbierten Menge mit dem Gasdruck, wenn man eine gleichmäßige Oberfläche voraussetzt. Solche Oberflächen scheinen in der Tat annähernd realisierbar zu sein, denn man findet, wie von verschiedenen Autoren gezeigt wurde[1]), häufig längere lineare Anfangsisothermen. Soweit besteht also Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

In der letzten Zeit wurden nun von verschiedenen Seiten Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuten, daß auch bei linearem Verlauf der Anfangsisothermen keine wirklich quantitative Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie besteht. So haben Polanyi und Welke[1]) gefunden, daß die Scheindichte adsorbierter Dämpfe eine Abhängigkeit von der Belegungsaffinität zeigt und Taylor und Kistiakowsky[2]), sowie Kälberer und Schuster[3]) haben bei der Adsorption ebenfalls anomale Verhältnisse angetroffen.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Anomalien näher zu untersuchen und ein möglichst ausführliches experimentelles Material hierüber zu sammeln. Da ein Teil davon bereits in

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenstellung bei E. Hückel, S. 17 oder Blüh und Stark, S. 6ff.

[1]) Polanyi und Welke **182**, 371 (1928).
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **125**, 341 (1927).
[3]) Kälberer und Schuster, Ztschr. physikal. Chem. Abtlg. A) **141**, 270 (1929).

Digitized by Google

der Zeitschrift für physikalische Chemie publiziert ist, sollen im folgenden nur kurz die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefaßt werden.

Wenn man für die verdünnte Adsorption in erster Näherung die Gleichung

$$\frac{N_{ads}}{N_{Gas}} = \frac{O \cdot \delta}{V} \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}},$$

O = Oberfläche des Adsorbens,
δ = Dicke der Adsorptionsschicht,
λ = Adsorptionswärme

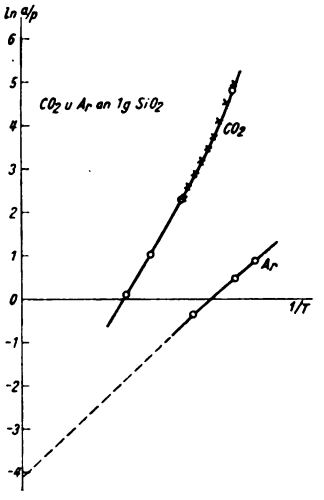
zugrunde legt, so kann man aus Adsorptionsmessungen, wenn lineare Anteile der Isothermen vorliegen und sich eine lineare logarithmische Kurve ergibt, die Adsorptionswärme und die Größe des Adsorptionsvolumens errechnen. Bei der Adsorption von Argon und Stickstoff an Kieselsäure und an Metalloberflächen (gewalzten Folien) erhält man mit Hilfe dieser Methode für die Adsorptionswärmen Werte, die mit den direkt gemessenen Werten recht gut übereinstimmen. Die Adsorptionsvolumina ergeben sich unabhängig von dem verwendeten Gas von der gleichen Größenordnung.

Tabelle 1.

	Q	T	O δ	O cm²	
C_2H_4	7100	273	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{4}$	Adsorption an Kieselsäuregel
CO_2	7200	273	$2{,}49 \cdot 10^{-4}$	$1{,}66 \cdot 10^{4}$	
CO_2	5300	348	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{4}$	
N_2	3000	273	$7{,}24 \cdot 10^{-3}$	$48 \cdot 10^{4}$	
A	2500	273	$1{,}74 \cdot 10^{-2}$	$110 \cdot 10^{4}$	

Geht man aber zu Gasen über, deren Adsorptionswärme erheblicher ist, wie z. B. Kohlensäure, Äthylen, Acetylen, Ammoniak usw., so erhält man bei Anwendung desselben Verfahrens nicht mehr konstante Oberflächen, vielmehr nimmt die Oberfläche mit steigender Adsorptionswärme außerordentlich stark ab (vgl. Tabelle 1 und 2). Dies deutet darauf hin, daß man bei größerer Adsorptionswärme nicht mehr das Bild des zweidimensionalen Gases zur Anwendung bringen darf, bei dem jedem adsorbierten Molekül die ganze Oberfläche für seine Bewegungen zur Verfügung steht, sondern daß bei zunehmendem Adsorptionspotential die Beweglichkeit auf der Oberfläche außerordentlich verringert wird. Daß diese Erklärung qualitativ das Richtige trifft, zeigt die Tatsache, daß man bei höheren Temperaturen zu immer ähnlicheren Oberflächen gelangt, wenn man Gase von stark verschiedenem Adsorptionspotential verwendet.

Bei der quantitativen Durchführung findet man jedoch, daß dieser Einfluß nicht ausreicht, um die experimentellen Werte wiederzugeben. Bei einer Zunahme der Adsorptionswärme auf das Dreifache verringert sich die scheinbar wirksame Oberfläche um beinahe drei Zehnerpotenzen. Dies erweckt den Eindruck, als ob für die letztgenannten Gase mit hohem Adsorptionspotential nur ganz bestimmte Stellen der Oberflächen wirksam wären, während der größte Teil der Oberfläche diesen Gasen gegenüber überhaupt keine Adsorptionswirkung zeigt. In diesen Fällen wird das Errechnen des Adsorptionsvolumens dadurch erschwert, daß die logarithmischen Linien im $\log \cdot \frac{N_{ads}}{\frac{1}{T}}$-Diagramm keine Geraden sind, daß also die Adsorptionswärme temperaturabhängig ist. In diesem Fall ist es natürlich nicht ohne weiteres berechtigt, bei konstanter Temperatur die aus den Tangenten der logarithmischen Linien erhaltenen Adsorptionsvolumina zu nehmen. Die Kurven liegen aber soweit auseinander, daß auch bei der Wahl verschiedener Temperaturen keine Übereinstimmung im Adsorptionsvolumen erreicht werden kann, denn die Krümmung der logarithmischen Linien ist keine sehr bedeutende (vgl. Fig. 1).



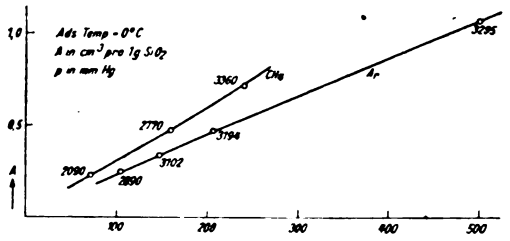
Es ist $\ln \frac{N_{ads}}{N_{gas}}$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die Kurve ist bei Ar genau, bei CO_2 sehr angenähert eine Gerade.
Fig. 1.

Diese Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsvolumens, die besonders von Magnus auch experimentell bestätigt wurde, rührt von der Verschiedenheit der spezifischen Wärmen des Systems Gas — Adsorbens vor bzw. nach dem Adsorptionsvorgang her. Sie erschwert es in diesem Fall, die Abhängigkeit des Adsorptionsvolumens von der Affinität experimentell festzustellen, hat aber an sich mit dieser letzteren Abhängigkeit nichts Unmittelbares zu tun.

Ein ähnliches Verhalten findet man auch, wenn man das Adsorbat konstant hält und das Adsorbens durch irgendwelche Behandlung verändert. Wenn man das Adsorptionspotential bei dieser Veränderung vermindert, geht die wirksame Oberfläche unter Umständen beträchtlich hinauf, so daß die adsorbierte Menge beinahe konstant bleibt und keineswegs am Verhältnis der e-Potenzen abnimmt.

Digitized by Google

Man gewinnt aus diesem Verhalten den Eindruck, daß die Änderung der freien Energie eines Systems Gas — Adsorbens nicht sehr verschieden ist, gleichgültig, ob man an einer Stelle mit hohem oder an einer Stelle mit niedrigem Adsorptionspotential adsorbiert, da das Entropieglied in starkem Maße dem Energieglied entgegenzuwirken scheint. Auch die häufig anzutreffende Tatsache, daß im linearen Gebiet der Adsorptionsisothermen die direkt gemessene Adsorptionswärme ansteigt, wie es Fig. 2 zeigt, hängt offenbar mit diesem Verhalten zusammen. Eine eingehende Darstellung der Verhältnisse soll an Hand eines größeren noch nicht abgeschlossenen Versuchsmaterials an anderer Stelle erfolgen.



Trotz des linearen Verlaufs der Isotherme steigen die direkt gemessenen Adsorptionswärmen an.
Fig. 2.

Tabelle 2.

	Q bei T = 273	log O δ	O δ	O in cm²	
Argon	1800	— 1,33	$4{,}68 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{6}$	Adsorption an Aluminiumoxyd
Methan	2200	— 1,31	$4{,}90 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{6}$	
Äthan	4900	— 2,53	$2{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{5}$	
Äthylen	6400	— 3,40	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{4}$	
Propan	6500	— 2,87	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{4}$	
Propylen	9500	— 4,57	$2{,}70 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{3}$	

DISKUSSION.

Herr Magnus-Frankfurt a. M.: Da die Untersuchungen von Herrn Mark sich zum Teil in gleicher Richtung wie meine bewegt haben, bin ich auch auf die Schwierigkeiten in der Berechnung des Adsorptionsvolumens gestoßen. Nun zeigt sich aber, daß schon bei einem einzelnen Gase wie Kohlendioxyd für wechselnde Temperaturen wegen der Krümmung der logarithmischen Kurve, d. h. sehr stark temperaturabhängiger Adsorptionswärme, kein konstantes Adsorptionsvolumen gefunden wird. Infolgedessen sind ganz erhebliche Abweichungen erst recht für verschiedene Gase zu erwarten, weil gleiche Temperaturen noch nicht als vergleichbare Temperaturen anzusprechen sind. Ich habe deshalb zunächst versucht, für die Temperaturabhängigkeit bei einem Gase eine Deutung zu finden. Hierhin führt ein Ausbau der von mir vor drei Jahren publizierten kinetischen Theorie der Adsorption, auf die sich Herr Mark gleichfalls gestützt hat. Durch steigende Amplitude der senkrecht zur Fläche schwingenden Molekeln wird deren Mittellage von der Fläche entfernt. Sind nun die Adsorptionskräfte durch Induzierung von Dipolen verursacht, so muß das Dipolmoment mit der Temperatur stark abnehmen. Die Rechnung führt auf eine Abhängigkeit des Adsorptionspotentials etwa von der 11. Potenz der Entfernung, woraus sich angenähert die richtige Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme ergibt.

Antwort des Vortragenden: Die Bedenken des Herrn Magnus in bezug auf den Vergleich gleicher Temperaturen teile ich, wie gesagt, durchaus. Wir haben auch versucht, vergleichbare Temperaturen zu finden, kommen dabei aber zu unbrauchbaren Zahlen. Besonders wichtig scheint mir, daß auch bei ein und demselben Gas bei verschieden behandeltem Adsorbens ein analoger Effekt auftritt. Wir stimmen wohl in der Überzeugung überein, daß alle diese Fragen noch einer weiteren Bearbeitung und Klärung bedürfen.

Herr J. P. Wibaut-Amsterdam:

ÜBER DIE ANLAGERUNG VON GASFÖRMIGEM HALOGENWASSERSTOFF AN UNGESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFEN UNTER EINFLUSS VON KONTAKTSUBSTANZEN.

Die thermische Zersetzung von Alkoholen in Olefin und Wasser wird bekanntlich von Kontaktstoffen stark beschleunigt, was für Äthylalkohol schon von Deiman, Troostwyk, Lauwerenburch und Vrolik[1]) beobachtet worden ist; später ist diese katalytische Reaktion von Ipatiew, Senderens, Sabatier und anderen untersucht worden. Diese Untersuchungen haben uns gelehrt, daß die katalytische Zersetzung des Alkohols in zwei Richtungen verlaufen kann:

$$\text{I.} \quad C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O,$$
$$\text{II.} \quad C_2H_5OH \rightarrow CH_3COH + H_2 .$$

Aluminiumsulfat und Aluminiumoxyd sind typische Katalysatoren für die Spaltung in Olefin und Wasser, während feinzerteilte Metalle wie Kupfer und Eisen die Spaltung in Aldehyd und Wasserstoff katalysieren. In Gegenwart der erstgenannten Kontakte verläuft aber auch die Reaktion II zum geringen Teile. Uns interessierte die Frage, ob die erstgenannte Reaktion sich umkehrbar gestalten läßt, worüber in der Literatur keine Angaben vorlagen.

Die Reaktionswärme der Addition von Wasserdampf an Äthylen ist nicht genau bekannt. Aus den Verbrennungswärmen von Äthylen und Äthylalkohol findet man + 4,9 Cal, wenn man die Zahlenwerte von Berthelot benützt, dagegen — 7,2 Cal aus den Zahlenwerten Thomsens. Kombiniert man die von Mixter gefundene Zahl von 345,8 Cal[1]) für die Verbrennungswärme von

[1]) Natuur-scheikundige Verhandelingen. Amsterdam by W. Holtrop (1799).

[1]) Zitiert nach W. A. Roth in Landolt-Börnstein II (1923).

Digitized by Google

Äthylen mit der von Richards und Davis[1]) gefundenen Zahl für die Verbrennungswärme von Äthylalkohol: 328,0, dann findet man für die Reaktionswärme bei konstantem Druck 7,4 Cal. Die Reaktion ist also unter Fortlassung der Zahl von Thomsen wohl als schwach exotherm zu betrachten.

In einer zusammen mit Herrn J. J. Diekmann[2]) ausgeführten Untersuchung wurden Gemische von Äthylen und Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 300 und 400° über verschiedene Kontaktsubstanzen geleitet. Bei 350 bis 360°, in Gegenwart von Aluminiumsulfat oder Aluminiumhydroxyd als Kontakte, bilden sich kleine Mengen Acetaldehyd, etwa 0,2 bis 0,4% des Äthylens; Äthylalkohol könnte im Reaktionsprodukt nicht aufgefunden werden. Wir nehmen an, daß das Acetaldehyd aus primär gebildetem Äthylalkohol durch Abspaltung von Wasserstoff entstanden ist. Aus Propylen und Wasserdampf bei 350° und in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd haben wir geringe Mengen Aceton erhalten; auch in diesem Falle scheint uns eine primäre Anlagerung von Wasser wahrscheinlich, wodurch Isopropylalkohol entstehen würde, der aber unter den Versuchsbedingungen in Aceton umgewandelt wird. Es ist uns nicht gelungen, einen Katalysator zu finden, der bei niedriger Temperatur, wo die Spaltung der primär entstandenen Alkohole nicht zu befürchten wäre, eine Reaktion zwischen Wasserdampf und Äthylen verursacht[3]).

Wir haben darauf die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Äthylen und Propylen untersucht. Auch diese Reaktion ist exotherm, wenn auch der genaue Wert der Reaktionswärme nicht bekannt ist; aus seinen Messungen der Verbrennungswärmen von Äthylen und Äthylchlorid berechnet Berthelot 31,9 Cal, während Thomsen aus seinen Beobachtungen die Zahl 10,8 Cal findet.

Bekanntlich haben Sabatier und Mailhe[4]) gefunden, daß die thermische Spaltung von Alkylchloriden (oder Bromiden) katalytisch beschleunigt wird, wenn man diese Stoffe im Dampfzustande bei 300° über Chloriden von zweiwertigen Metallen leitet; namentlich Bariumchlorid ist nach Sabatier und Mailhe ein aktiver Katalysator für diese Spaltungsreaktion. In meinem Laboratorium ist im Wismutchlorid ein aktiver Katalysator für die Bildung von Äthylchlorid aus Äthylen und Chlorwasserstoffgas gefunden worden[1]). In Gegenwart dieses Kontaktes verläuft die Anlagerungsreaktion bei 18° langsam, bei 100 bis 180° glatt und ohne Bildung von Nebenprodukten. In Gegenwart von reinem Asbest, Tonscherben, Holzkohle reagieren Äthylen und Chlorwasserstoffgas auch bei 220° nicht oder sehr langsam. Auch Ferrichlorid, Aluminumchlorid und Vanadiumtrichlorid sind Katalysatoren für diese Reaktion, die katalytische Aktivität dieser Substanzen ist jedoch geringer als beim Wismutchlorid[2]). Dagegen ist Bariumchlorid nach unseren Beobachtungen, bei den für die Synthese des Äthylchlorids in Betracht kommenden Temperaturen, inaktiv.

Propylen reagiert leichter mit Halogenwasserstoff als Äthylen: jedoch findet nach unseren Beobachtungen zwischen Propylen und Chlorwasserstoffgas bei 18° in Gegenwart von Asbest keine Reaktion statt und nach Maass und Mitarbeiter[3]) reagieren diese Substanzen im Gaszustand in ein leeres Glasgefäß weder bei 18° noch bei 100°; nach diesen Autoren reagieren flüssiges Propylen und flüssiger Chlorwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr bei 20° langsam, wobei außer zwei 2-Chlorpropan auch eine höher siedende Flüssigkeit gebildet wurde.

Leitet man dagegen eine Mischung von Propylen und Chlorwasserstoffgas bei 18° über mit Wismutchlorid imprägniertes Asbest, dann findet eine lebhafte Reaktion statt, worin unter beträchtlicher Entwicklung von Wärme 2-Chlorpropan gebildet wird. Auch Antimontrichlorid ist ein aktiver Katalysator für diese Reaktion, während merkwürdigerweise das Antimontrichlorid nicht befähigt ist, die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen zu verursachen.

Interessant ist auch die Wirkung des Aluminiumchlorids. In einer Untersuchung von Berl und Bitter[4]), die im selben Jahre als unsere erste Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht wurde, haben diese Autoren gezeigt, daß Äthylen und Chlorwasserstoffgas sich in Gegenwart von auf Glasscherben niedergeschlagenes Aluminiumchlorid bei Temperaturen von 100 bis 200° zu Äthylchlorid vereinigen. Wir haben mit auf Asbest niedergeschlagenem Aluminiumchlorid gearbeitet und können den Befund von Berl und Bitter bestätigen; wenn aber das Gemisch von Äthylen und Chlorwasserstoff bei 20° über wasserfreies Aluminiumchlorid geleitet wird, daß sich ohne Tragesubstanz in einem Glasrohre befindet, findet

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 1599; für die latente Verdampfungswärme von Äthylalkohol bei 20° habe ich den von Roth und Müller gefundenen Wert 10,4 Cal angenommen. (Roth, Landolt-Börnstein Ergänz.-Bd. 1927).

[2]) Proc. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **26**, 321 (1923).

[3]) Sabatier teilt in einem in 1927 gehaltenen Vortrag mit (Journ. Soc. Chem. Industry **46**, 705 (1927)), daß nach Versuchen in seinem Laboratorium die Bildung kleiner Quantitäten Alkohol aus Olefin und Wasser beobachtet worden ist. Eine Beschreibung dieser Versuche ist meines Wissens noch nicht veröffentlicht worden.

[4]) Compt. Rend. **144**, 238 (1905); **156**, 658 (1913).

[1]) Wibaut, Diekmann und Rutgers, Konink. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Proc. **27**, 671 (1924); Rec. Trav. chim. **47**, 477 (1928).

[2]) Die Reaktion zwischen Chlorwasserstoff und Olefinen bildet den Gegenstand verschiedener Patente; vergleiche dafür die zitierte Abhandlung in Rec. Trav. chim. **47**.

[3]) Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 2664 (1924); **47**, 2883 (1925).

[4]) Ber. **57**, 95 (1924).

Digitized by Google

eine ganz andere Reaktion statt, die schon vor längerer Zeit von Gustavson[1]) beschrieben und später auch von Sieger[2]) beobachtet worden ist; unter diesen Bedingungen entsteht ein kompliziertes Reaktionsgemisch, worin neben Kohlenwasserstoffe eine organische Aluminiumverbindung anwesend ist. Diese Reaktion findet nicht statt, wenn das Aluminiumchlorid auf Asbest niedergeschlagen ist. Die Wirkung des Aluminiumchlorids auf einem Gemisch von Äthylen und Chlorwasserstoff steht also in engem Zusammenhang mit der Verteilungsform dieses Metallchlorids. Herr Tilman[3]) hat in meinem Laboratorium die Gleichgewichtsverhältnisse der Reaktion

$$C_2H_5Cl \rightleftarrows C_2H_4 + HCl$$

untersucht; er hat den Dissoziationsgrad des Äthylchlorids in Gegenwart von Kontaktsubstanzen gemessen. Es erwies sich als unmöglich, mittels Druckmessungen nach der statischen Methode den Dissoziationsgrad zu ermitteln, da infolge von Absorption der Reaktionsgase an den Kontaktsubstanzen die Versuchsergebnisse kompliziert wurden.

Daher wurde nach der Strömungsmethode gearbeitet, indem gasförmiges Äthylchlorid bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten über den Katalysator geleitet und die abgespaltene Salzsäure bestimmt wurde. Die Temperatur war dabei so niedrig wie möglich zu wählen, da sich herausstellte, daß Wismutchlorid schon von 135° aufwärts merkbar vom Gasstrom verflüchtigt wird. Ferrichlorid und Aluminiumchlorid waren wegen derselben Ursache noch weniger brauchbar. Bariumchlorid zeigt diesen Übelstand nicht; in Gegenwart dieser Kontaktsubstanz wird aber bei 170° das Dissoziationsgleichgewicht nicht erreicht, während bei höheren Temperaturen eine Nebenreaktion stattfindet, wodurch die quantitative Bestimmung der Dissoziationsprodukte unausführbar wird.

Für die Gleichgewichtskonstante bei 114° und 124° bei 760 mm wurden die Zahlenwerte $K_{114} = 0{,}818 \times 10^{-3}$ und $K_{124} = 2{,}186 \times 10^{-3}$ gefunden. Nach der van't Hoffschen Formel berechnet man hieraus für die Reaktionswärme bei konstantem Druck 29,9 Cal. Diese Zahl stellt wegen den experimentellen Schwierigkeiten der Gleichgewichtsmessungen nur einen Annäherungswert vor; daß diese Zahl mit dem von Berthelot gefundenen Werte ziemlich gut übereinstimmt, soll daher keine große Bedeutung zugemessen werden. Der von Thomsen für die Reaktionswärme gefundene Wert ist unseres Erachtens zu klein.

Die Anlagerung von Bromwasserstoffgas an Äthylen ist ebenfalls eine typische Kontaktreaktion, die von Wismutbromid stark beschleunigt wird. Ähnliches gilt für die Anlagerung von Bromwasserstoff an Propylen; in diesem Falle verläuft die Reaktion auch in Gegenwart von reinem Asbest ziemlich schnell. Aus unseren Versuchen geht deutlich die größere Reaktionsfähigkeit des Bromwasserstoffes im Vergleich mit Chlorwasserstoff und des Propylens in Vergleich mit Äthylen hervor.

Besondere Versuche haben gezeigt, daß keine Reaktion stattfindet, wenn man ein Gemisch von Propylen und Chlorwasserstoffgas bei 100° durch eine Lösung von Wismutchlorid in wäßrige Salzsäure leitet, auch nicht, wenn man das Gasgemisch bei 80° durch eine benzolische Lösung von Wismutchlorid strömen läßt. Gelöstes Wismutchlorid zeigt also keine katalytische Wirkung.

Es lag nahe, auch die Anlagerung von Halogenwasserstoffgas an Acetylen zu studieren. Zunächst habe ich die Reaktion zwischen Bromwasserstoffgas und Acetylen, resp. Vinylbromid untersucht[1]); in diesem Falle können zwei isomere Dibromaethane entstehen. Es stellte sich heraus, daß auch diese Reaktion ein typisches Beispiel heterogener Katalyse ist.

Es wurde eine Versuchsanordnung ausgearbeitet, die es erlaubt, Gemische von Bromwasserstoffgas und gasförmiges Vinylbromid, resp. Acetylen, in genau bestimmte Volumverhältnisse und mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit über den erhitzten Katalysator zu leiten. Welches der beiden isomeren Dibromaethane bei einer gegebenen Temperatur entsteht, hängt in erster Linie ab von der Art des benutzten Kontaktes. Vinylbromid und Bromwasserstoffgas reagieren in Gegenwart von Glaswolle bei 100° und bei 200° so, daß praktisch reines 1,2-Dibromaethan gebildet wird. Auch bei Benutzung von reinem Asbest ist das 1,2-Dibromaethan das Hauptprodukt, in diesem Falle wird aber schon eine merkliche Menge 1,1-Dibromaethan gebildet.

Bei Benutzung von mit Mercuribromid imprägnierten Asbest als Kontakt ist die Ausbeute an Dibromaethanen geringer als bei den gut gelungenen Versuchen mit Glaswolle; das Reaktionsprodukt besteht für 80 bis 90% aus 1,1-Dibromaethan. Auch in Gegenwart von Wismutbromid, Antimontribromid, Aluminiumbromid oder Ferribromid, alle auf Asbest niedergeschlagen, entstehen Gemische der beiden Dibromaethane in verschiedene Verhältnisse abhängig von der benutzten Kontaktsubstanz.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß das Verhältnis der beiden Isomeren oft schwankte, auch bei Benutzung desselben Kontaktstoffes, ohne daß es bis jetzt gelang, die Ursache davon festzustellen.

Die Anlagerung von Bromwasserstoffgas an Acetylen verläuft langsamer als die soeben erwähnte Reaktion. In unseren Versuchen wurde bei 100° in Gegenwart von Asbest kein Vinylbromid gebildet. Durch Benutzung von Mercuri-

[1]) J. prakt. Chem. (2) **34**, 161 (1886).
[2]) W. Sieger, Doktorarbeit, Delft (1912).
[3]) Doktorarbeit, Amsterdam (1928).

[1]) Eine ausführliche Publikation dieser Versuche erfolgt im Recueil des Travaux chimiques des Pays Bas.

Digitized by Google

bromid auf Asbest oder Ferribromid auf Bimsstein als Kontakte verlief die Anlagerung des Bromwasserstoffes an das Acetylen so, daß außer Vinylbromid auch Dibromaethan entstand. Merkwürdigerweise entstand sowohl bei 100° als bei 150° und 200° in Gegenwart der genannten Kontakte überwiegend das 1,2-Dibromaethan, was also im Gegensatz zu der Versuchsserie steht, worin von fertigem Vinylbromid ausgegangen wurde. In Gegenwart von Wismutbromid- und Antimontribromidkontakten wurden aus Acetylen und Bromwasserstoff bei 100° Gemische der beiden Dibromaethane in wechselnden Verhältnissen gebildet. Nach den Angaben der D.R.P. 278, 249[1]) soll aus Vinylbromid oder Acetylen mit Bromwasserstoffgas in Gegenwart von Kontakten, zum Beispiel von Mercuribromid, 1,1-Dibromaethan entstehen. Unsere Versuchsergebnisse zeigen, daß die Sachlage verwickelter ist und daß beide Isomeren entstehen können.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß eine wechselseitige Umlagerung der beiden Isomeren, die nach Faworsky, Sokownin und Zinewsky bei 300 bis 320° stattfindet, unter den Bedingungen unserer Versuche nicht eintritt[1]).

Die Anlagerung von Bromwasserstoffgas an Vinylbromid und an Acetylen ist ein neues Beispiel dafür, daß der Verlauf einer Reaktion bei gegebener Temperatur durch die Art des Katalysators bestimmt wird. Änderungen in der Beschaffenheit der Kontaktsubstanz sind offenbar von großem Einfluß auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden gleichzeitig verlaufenden Reaktionen. Es ist noch nicht gelungen, festzustellen, welcher Art diese Veränderungen sind.

Amsterdam, Laboratorium für organische Chemie der städtischen Universität, Mai 1929.

[1]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **11**, 1187.

[1]) Liebigs Ann. **354**, 355 (1907).

DISKUSSION.

Herr Grimm-Ludwigshafen: Sind bei der HCl-Abspaltung aus C_2H_5Cl Aktivierungswärmen gemessen worden?

Antwort des Vortragenden: Nein.

Herr Grimm-Ludwigshafen: Herr D. Schwammberger-Würzburg hat diese Größe gemessen und einen interessanten Parallelismus zwischen Aktivierungswärme und Konstitution der benutzten Katalysatoren ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, YCl_3, $LaCl_3$ u. a.) festgestellt, auf den ich bereits in einer andern Diskussionsbemerkung hinwies.

Herr Georg-Maria Schwab und Frl. Hildegard Schmidt-München:

NEUERE MESSUNGEN ÜBER KATALYTISCHEN AMMONIAKZERFALL.

(Vorgetragen von G.-M. Schwab).

In einer früheren Untersuchung hatte Vortragender[1]) die Spaltung von Ammoniakgas an glühendem Platin bei sehr geringen Drucken kinetisch untersucht. In dem damals studierten Druckgebiet (bis maximal 0,1 mm Anfangsdruck) ließ sich die Geschwindigkeit quantitativ darstellen durch die Gleichung:

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{k[NH_3]}{\delta[N_2] + \varepsilon[H_2]} \quad \ldots \quad (A)$$

Die auf Grund der Langmuirschen Adsorptionstheorie aufgebaute Reaktionskinetik katalytischer Gasreaktionen[2]) liefert eine anschauliche Deutung bzw. Ableitung dieses Resultates unter der Annahme, daß die aktiven Bezirke der Platinoberfläche fast völlig von einer unimolekularen Schicht von Wasserstoff und Stickstoff in kommensurablen Konzentrationen bedeckt sind und daß das Ammoniak an dem von diesen Gasen freigelassenen Teil der aktiven Fläche zerfällt.

Hinshelwood und Burk[3]) haben die gleiche Reaktion im Gebiet gewöhnlicher Drucke (bis 300 mm) studiert und kommen zu dem auch von andern Seiten an anderen Materialien bestätigten Resultat, daß in diesem Druckbereich nur Wasserstoff, nicht aber Stickstoff die Reaktion hemmt. Die Messung der Anfangsgeschwindigkeiten in Gegenwart verschiedener Wasserstoffzusätze führte Hinshelwood und Burk zu der Formulierung:

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{k[NH_3]}{[H_2]}.$$

Bei höheren Drucken macht demnach die aus Wasserstoff und Stickstoff in kommensurablen Mengen bestehende Adsorptionsschicht einer reinen oder fast reinen Wasserstoffschicht Platz. Die einfache Langmuirsche Theorie kann dieser Erscheinung nicht Rechnung tragen. Die Erklärung ist in der Richtung der Taylorschen[4]) Vorstellungen zu suchen, indem man sich vorstellt, daß die bei geringen Drucken wirksamen, beide Gase adsorbierenden Zentren im Gebiet hoher Drucke bereits völlig blockiert sind und in ihrer Wirksamkeit von weniger aktiven Zentren abgelöst werden, die nur noch Wasserstoff stark adsorbieren.

Es interessierte nun die Frage, in welchem Druckbereich dieses Aufhören der bei geringsten Drucken vorhandenen Stickstoffhemmung statthat. Ferner war eine Unstimmigkeit in den Versuchen von Hinshelwood und Burk vorhanden[5]), die darin liegt, daß die aus den Anfangsgeschwindigkeiten erschlossene Gleichung den zeitlichen Verlauf eines

Digitized by Google

bis zu höheren Zersetzungsgraden durchgeführten Versuchs nicht richtig wiedergibt. Vielmehr ist der Wasserstoffeinfluß bei höheren Konzentrationen des Wasserstoffs auch relativ stärker als bei geringeren. Diese Fragen veranlaßten eine Wiederaufnahme der Versuche in einem weiteren Druckintervall.

Die Apparatur, die an anderem Orte ausführlich beschrieben ist[4]), besteht im wesentlichen aus einem länglichen Reaktionsgefäß, in dessen Achse ein Platindraht ausgespannt ist. Das Gefäß ist über Hähne mit einem geschlossenen Quecksilbermanometer, einem McLeod und Gasvorratsgefäßen verbunden. Der Platindraht wird elektrisch geheizt und seine Temperatur bei der allmählich zunehmenden Wärmeleitfähigkeit des Gases durch eine besondere Vorrichtung zur Kontrolle der Widerstandskonstanz unverändert erhalten. Die Messung der Gesamtdrucke bei der wenig erhöhten mittleren Temperatur der Gasfüllung lieferte ein Maß für den Umsatz als Funktion der Zeit im Gebiet der ganzen Umsatzkurve. Es wurde das Temperaturgebiet von 1300 bis 1500° abs. bestrichen.

Bei kleinen Drucken (McLeod-Messung), d. h. zwischen 0,25 mm und etwa 4 mm, gehorcht danach der Umsatz sowohl in reinem als in mit Zersetzungsprodukten versetztem Ammoniak der Gleichung:

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{k_3 [NH_3]}{[H_2]} \quad \ldots\ldots (B)$$

Die früher[1]) bis 0,1 mm hinauf festgestellte Stickstoffhemmung (A) ist demnach bei 0,25 mm bereits in der angedeuteten Weise verschwunden. Der Temperaturkoeffizient der Konstanten k_3 führt zu einer (scheinbaren) Aktivierungswärme von 44 kcal.

Es ist das dieselbe Gleichung, die Hinshelwood und Burk[3]) für das Gebiet normaler Drucke aufgestellt haben. In diesem Gebiet zwischen 10 mm und 300 mm (geschlossenes Manometer) konnte sie aber auf unsere Versuche (außer zur Not noch bei 10 mm) nicht angewandt werden. Diese Versuche, die bis zu völliger Zersetzung führen, deuten vielmehr auf eine stärkere als proportionale Abhängigkeit vom Ammoniakdruck und eine stärkere als reziproke Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck. Stickstoff erwies sich auch hier als einflußlos. Ein angenähertes Bild dieser Abhängigkeiten liefert die empirische Gleichung:

$$-\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{k_4 [NH_3]^{1,4}}{[H_2]^{2,3}} \quad \ldots\ldots (C)$$

Sie beansprucht keine endgültige Bedeutung, zumal sich kompliziertere Ausdrücke aufstellen lassen, die die Funktion noch besser wiedergeben. Die Temperaturabhängigkeit von k_4 führt zu einer (Brutto-)Aktivierungswärme von 144 kcal, in guter Übereinstimmung mit Hinshelwood und Burk (140 kcal[3])); und Burk (130 kcal[7])).

Unsere bisherigen Kenntnisse von dem Sinn heterogener Reaktionsgleichungen[8]) erlauben keine vernünftige Deutung dieser Gleichung. (A. a. O.[6]) wurden verschiedene Vorschläge diskutiert.) Dagegen erlaubt die Feststellung dieses anomalen Mechanismus Rückschlüsse über die Bedeutung der gemessenen Aktivierungswärmen.

An Wolfram, wo der Ammoniakzerfall nach nullter Ordnung verläuft[3]), liefert er demnach[2]) die „wahre" Aktivierungswärme, die zu 39 kcal gemessen wurde. Hinshelwood[2]) deutet nun den sehr hohen Wert von 140 kcal an Platin so, daß hier wegen der Wasserstoffhemmung sich die scheinbare Aktivierungswärme von der wahren um die Desorptionswärme des Wasserstoffs unterscheiden muß. Abgesehen davon, daß für diese ein Wert von ca. 100 kcal unwahrscheinlich hoch erscheint, sind in neuerer Zeit die Aktivierungswärmen für dieselbe Reaktion an Molybdän, Nickel, Eisen und Wolfram von verschiedenen Seiten gemessen worden. Obgleich bei all diesen Metallen Wasserstoff und auch oft Stickstoff mehr oder weniger hemmend wirken, liegen die scheinbaren Aktivierungswärmen doch stets um 40 kcal herum. Nach unseren Messungen ordnet sich nun auch Platin mit 44 kcal trotz ausgesprochener Wasserstoffhemmung in diese Reihe gut ein, wenigstens im Gebiet (B), d. h. wo der Mechanismus normal ist. Es geht demnach nicht an, der Desorptionswärme des Wasserstoffs einen so großen Einfluß zuzuschreiben, wie geschehen. Vielmehr scheinen die Desorptionswärmen die scheinbare Aktivierungswärme nur verhältnismäßig wenig zu beeinflussen.

Der hohe Wert, den Platin im Gebiet hoher Drucke aufweist, dürfte mit der von uns gezeigten Tatsache im Zusammenhang stehen, daß auch der Reaktionsmechanismus in diesem Gebiet völlig anomal ist. Eine begriffliche Klärung dieses Zusammenhangs kann natürlich nicht gegeben werden, solange der Mechanismus (C) selbst ungedeutet ist, aber man kann vielleicht soviel sagen: sowohl Ammoniak als Wasserstoff treten hier mit einer höheren als ersten Potenz in die Gleichung ein, und es ist wahrscheinlich, wie auch der Mechanismus sei, daß dadurch sowohl die wahre Aktivierungswärme des Ammoniaks, als die Desorptionswärme des Wasserstoffs mit mehr als dem einfachen Betrag in die Brutto-Aktivierungswärme eingehen.

Literatur.

[1]) G.-M. Schwab, Ztschr. physikal. Chem. **128**, 161 (1927).

[2]) Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von Pietsch u. Wilcke, Leipzig 1928; Schwab, Erg. d. ex. Natw. **7**, 276 (1928).

[3]) Hinshelwood u. Burk, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1105 (1925).

[4]) H. S. Taylor, einführender Vortrag im vorliegenden Heft.

[5]) s. Schwab, [1]) und [2]).

[6]) Schwab u. H. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem., B. **3**, 337 (1929).

[7]) Burk, Proc. Nat. Ac. Wash., **14**, 601 (1928).

[8]) S. a. Schwab u. Pietsch, Vortrag im vorliegenden Heft.

Digitized by Google

DISKUSSION.

Herr Cassel-Charlottenburg: Die Errechnung der „Aktivierungswärme" aus dem Temperaturkoeffizienten der R.G. erscheint bei heterogenen Reaktionen nicht in gleicher Weise unbedenklich wie bei homogenen. Denn während bei letzteren die Stoßzahl wesentlich unabhängig von der Temperatur ist, gewinnt die Änderung der Stoßzahl mit der Temperatur einen ausschlaggebenden Einfluß, sobald fremde Moleküle im Reaktionsraum anwesend sind, die die aktiven Zentren blockieren können. Vielleicht bedarf es erst noch weiterer Beobachtungen, um die Messungen des Herrn Vortragenden unter diesem Gesichtspunkt befriedigend deuten zu können.

Antwort des Vortragenden: Der von Herrn Cassel hervorgehobene Einfluß der Fremdmolekeln auf die Stoßzahl in der Oberfläche und der Temperaturkoeffizient dieses Einflusses ist in der katalytischen Kinetik, wie wir sie heute besitzen, bereits berücksichtigt und z. B. in Hinshelwoods Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, etwas ausführlicher in meinem Bericht in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" dargelegt. Danach muß ein Unterschied zwischen der direkt errechneten „scheinbaren" und der „wahren" Aktivierungswärme gemacht werden. Aber es wurde gerade gezeigt, daß dieser Unterschied im vorliegenden Falle nicht herangezogen werden kann, um die Differenzen zwischen den scheinbaren Aktivierungswärmen in verschiedenen Druckgebieten zu deuten, ganz abgesehen von der Frage nach der Abwandlung der Geschwindigkeitsgleichung.

Herr Kurt Fischbeck-Tübingen:

ÜBER DIE AUFLOCKERUNGSWÄRME UND DIE AKTIVIERUNGSWÄRME EINIGER OXYDE UND SULFIDE.

Das chemische Verhalten der Kristalle, ihre Fähigkeit, sich an chemischen Reaktionen zu beteiligen, bietet die Möglichkeit, zu Erkenntnissen über den Aufbau der Kristalle zu gelangen. Während die Röntgenanalyse nur die Anordnung der Gitterbausteine ergibt, gewinnt man aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit fester Stoffe Daten über die Festigkeit der Bindung einzelner Elemente des Raumgitters an dieses.

Es soll im folgenden gezeigt werden, auf welchem Wege man aus dem Verhalten einiger Oxyde und Sulfide bei chemischen Reaktionen zu solchen Daten gelangen kann.

In den Kristallen dieser Stoffe treten durch die thermische Bewegung der Gitterbestandteile Störungen auf, die sehr verschiedener Art sein können. Es kann einerseits die Ablösung von Ionen von den Raumgitterpunkten erfolgen. Man erkennt das an der dann auftretenden elektrolytischen Leitfähigkeit. Es erfolgt aber weiterhin auch die Abspaltung von ungeladenen Atomen des Sauerstoffs oder des Schwefels. Der Partialdruck dieser Stoffe über den Oxyden und den Sulfiden ist ein Zeichen dafür. Zudem vermag der Sauerstoff sowohl als auch der Schwefel die Oxyde bzw. die Sulfide schon bei tiefer Temperatur mit erheblicher Geschwindigkeit zu durchdringen.

Mit diesem Vorgang der Abtrennung von ungeladenen Atomen beschäftigen sich die folgenden Ausführungen. Die Bildung von beweglichen Atomen im Kristall besteht in einer Rückgabe der Valenzelektronen der Anionen an die Kationen. Sie führt zu einer Verminderung derjenigen Kräfte, die das Raumgitter zusammenhalten, und deshalb darf dieser Vorgang mit Recht als die Auflockerung des Kristalls bezeichnet werden. Die Energie, die zur Herbeiführung dieser Störung nötig ist, ist die Auflockerungswärme. Diese Arbeit, die also zu leisten ist, um ein Ionenpaar zu entladen, läßt sich, wie gezeigt werden soll, berechnen.

Bekanntlich bedecken sich die meisten Metalle bei der Einwirkung von Sauerstoff mit einer Oxydschicht, deren Dicke im Laufe der Zeit zunimmt. Die Geschwindigkeit der Verdickung ist erstens proportional der Zahl der beweglichen Sauerstoffatome pro Mol a in der Schicht und zweitens proportional der von der Sauerstoffkonzentration im Gasraum abhängigen Konzentration c der diffundierenden Atome in der dem Gasraum zugewandten Seite der Schicht. Beide Größen sind in ihrer Temperaturabhängigkeit gegeben durch je eine van't Hoffsche Gleichung:

$$\frac{d\ln a}{dT} = \frac{A}{RT^2}; \qquad \frac{d\ln c}{dT} = \frac{L}{RT^2}.$$

Somit ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Verdickungsgeschwindigkeit einer solchen Oxydschicht zu

$$\frac{d\ln v}{dT} = \frac{(A+L)}{RT^2} = \frac{Q_v}{RT^2}.$$

A ist die Arbeit, die zur Ablösung eines diffusionsfähigen O-Atoms erforderlich ist, und L die Arbeit, um ein O-Atom aus dem O_2-Molekül im Gasraum abzulösen und in die Oberfläche des Oxyds zu befördern.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdickungsgeschwindigkeit ergibt sich also die Summe:

$$Q_v = A + L.$$

Die Größe L läßt sich mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses eliminieren:

$$\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{+A} & \\ 1\ [MeO] & \longrightarrow & [Me] + [O]\ \ 2 \\ +W \downarrow & & \downarrow +P \\ 3\ [Me] + {}^1/_2(O_2) & \xleftarrow[-D]{} & [Me] + (O)\ \ 4 \end{array}$$

Um aus einem Metalloxyd ein halbes Mol gasförmigen Sauerstoffs abzuspalten, müssen wir die Bildungswärme des Oxyds W aufwenden. Diesen

Digitized by Google

Vorgang denken wir uns in drei Schritte zerlegt: Erst muß das Sauerstoffatom vom Gitter gelöst werden. Dazu muß die Entladearbeit A geleistet werden. Alsdann muß das Atom in den Gasraum übergeführt werden. Dazu muß die Verdampfungswärme des Atoms P aufgenommen werden. Schließlich vereinigen sich die O-Atome im Gas zu den O_2-Molekülen, wobei die halbe Dissoziationsenergie des O_2-Moleküls D frei wird.

Es ist nun einerseits:

$$W = A + P - D$$

und andererseits:

$$L = D - P,$$

denn, um die Konzentration der O-Atome in der Oxydoberfläche zu vergrößern, müssen die Gleichungsgewichte $4 - 3$ und $3 - 2$ verschoben werden.

Aus den Gleichungen

$$W = A + P - D,$$
$$Q_v = A - P + D$$

ergibt sich:

$$A = \frac{W + Q_v}{2}.$$

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind einige Werte für A zusammengestellt. Die zugrundeliegenden Q_v-Werte für die Oxyde sind aus Literaturangaben berechnet. Die Werte für die Sulfide entstammen eigenen in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern ausgeführten Messungen. Die Besprechung der aus der Literatur entnommenen Daten dieser Berechnung soll gelegentlich in einer ausführlicheren Arbeit erfolgen.

Tabelle 1.

Oxyde	Q_v Cal	A Cal	E_k V	J_k Cal
ZnO	30	52	− 0,77	215
FeO	33	49	− 0,43	—
CdO	23—28	45—48	− 0,40	207
NiO	37,8	45	− 0,23	—
PbO	25	38	− 0,15	—
Cu_2O	34,5	37,7	+ 0,5	181

Tabelle 2.

Sulfide	Q_v Cal	A Cal	E_k V	J_k Cal
Cu_2S	—	16	+ 0,5	181
CuS	—	14,8	+ 0,33	—
Ag_2S	—	14	+ 0,77	177

Die zweite Spalte enthält die aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleiteten Wärmesummen Q_v, in der dritten Spalte ist die aus Q_v und der Bildungswärme berechnete Auflockerungswärme angegeben. Die Auflockerungswärmen der Sulfide sind nicht sehr verschieden voneinander. Aber auch die Auflockerungswärmen der Oxyde liegen innerhalb eines gewissen Bereiches. Diese Regelmäßigkeit wurde auch bei den Halogeniden wieder gefunden.

Es besteht nun eine auffällige Parallelität im Gang der Auflockerungswärmen und der elektromotorischen Kräfte der im Oxyd enthaltenen Metalle gegen die wäßrigen Lösungen ihrer Salze. In der vierten Spalte sind die Normalpotentiale nach der Spannungsreihe verzeichnet. Die Spannungsreihe gibt uns ein Maß für das Bestreben der Metalle, im Ionenzustand zu verharren. Wenn wir nun die Auflockerungswärme der Oxyde als die Summe der Entladearbeit des Anions und des Kations auffassen und schreiben

$$A = E_A - E_K,$$

so wird der Zusammenhang ersichtlich. Je größer die Tendenz des Kations ist, im Ionenzustand zu verharren, um so größer ist die Arbeit, die geleistet werden muß, um dem Kation die Elektronen des Anions aufzuzwingen. Zum weiteren Vergleich sind noch die Ionisierungsenergien der gasförmigen Metalle aufgeführt. Der Vergleich mit der Spannungsreihe liegt jedoch näher, da die Einwirkung der Nachbarionen auf ein einzelnes Teilchen im Kristall ähnlich sein wird wie in der Lösung und anders als im Gas.

Der Anstieg der Auflockerungswärmen mit wachsender Ionisierungstendenz der Kationen findet sich in jeder Gruppe von Verbindungen wieder. In der Tabelle 3 sind die Auflockerungswärmen A einiger Halogenide zusammengestellt. Der Unterschied zwischen den Chloriden und den Bromiden ist nicht so groß, wie der zwischen den Oxyden und den Sulfiden. Man erkennt hier jedoch eine weitere Regelmäßigkeit. Die Differenz zwischen den Auflockerungswärmen der Silber- und Bleisalze ist unabhängig von der Natur des Anions. Der Übergang von einem Chlorid zu einem Bromid bewirkt eine Änderung der Auflockerungswärme von 3 Cal. Um eben diesen Betrag unterscheiden sich die Ionisierungsenergien der beiden gasförmigen Halogenatome. Es erscheint somit möglich, daß die bei der angedeuteten Bildungsart der Oxyde in Erscheinung tretende Auflockerungswärme in der Tat die Entladungsarbeit der Ionen darstellt.

Tabelle 3.

Halogenide	Q_v Cal	A Cal	E_k V	J_A Cal
AgCl	4,5	17	+ 0,77	96
$PbCl_2$	4,35	23,1	− 0,15	
AgBr	4,6	14	+ 0,77	93
$PbBr_2$	6,0	20	− 0,15	

Es war nun von Interesse, ob diese Wärmemenge auch bei dem Abbau von Oxyden, wie er eintritt, wenn das Oxyd mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder anderen Stoffen reagiert, von Bedeutung ist. Aus gewissen Gründen war ich an der Reaktion

Digitized by Google

von Oxyden mit Schwefel interessiert und versuchte daher die „Aktivierungswärme" der Oxyde gegenüber Schwefel zu ermitteln. Nicht jedes Teilchen der Kristalloberfläche kann mit dem einwirkenden Agens in Reaktion treten, sondern nur solche, deren Energieinhalt einen gewissen Betrag überschreitet. Diese Mindestenergie, die man rein formal im Anschluß an die Anschauungen über die Reaktionen im homogenen System die Aktivierungswärme der Kristalle nennen kann, ist für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend. Man braucht sich übrigens keineswegs auf bestimmte Vorstellungen über den Ablauf der Reaktion festzulegen. Wenn nur die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen dadurch bedingt ist, daß sich ein Gleichgewicht zwischen reaktionsfähigen und nichtreaktionsfähigen Bestandteilen mit der Temperatur verschiebt, läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit eine solche „Aktivierungswärme" des reagierenden Systems ableiten, die man zur Not auch als Reaktionsgeschwindigkeitswärme bezeichnen kann.

Zur Erläuterung sei auf einen speziellen Fall hingewiesen. Wenn ein fester Stoff sich in einem beliebigen Lösungsmittel zu unendlicher Verdünnung auflöst, ist nach der Nernst-Brunnerschen Theorie für die Auflösungsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit durch eine von den Versuchsbedingungen abhängige Diffusionsschicht maßgebend, in deren einer — dem sich auflösenden Stoff zugewandten — Seite die Sättigungskonzentration stets erreicht ist. Würde man die Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit auswerten, so erhielte man die Lösungswärme des betreffenden Stoffes in der gesättigten Lösung und würde damit die Aktivierungswärme des sich lösenden Stoffes in seiner Reaktion mit diesem Lösungsmittel kennen. Denn die Diffusionsgeschwindigkeit wird im wesentlichen allein durch die mit steigender Temperatur wachsende Konzentration der gesättigten Lösung gesteigert. Die Zunahme der Diffusionskonstanten mit der Temperatur tritt im allgemeinen dagegen in den Hintergrund. Wie weit nun im einzelnen die gefundene Aktivierungswärme für den Kristall allein oder wie in diesem Beispiel für Kristall und Lösungsmittel charakteristisch ist, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Diese Aktivierungswärme also von verschiedenen Oxyden wollten wir ermitteln, um sie mit den Auflockerungswärmen vergleichen zu können. Es war von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die oben beschriebene Auflockerung eine hinreichende Aktivierung zur Reaktion mit stark wirksamen Agenzien sein könnte. Das ist jedoch nicht der Fall.

Flüssiger Schwefel wirkt auf Metalloxyde bereits bei Temperaturen von 150 bis 200° mit meßbarer Geschwindigkeit ein. Die Reaktion erfolgt unter Bildung von Schwefeldioxyd und Metallsulfid. Die Gasentwicklung kann als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden. Die Reaktion verläuft bis zu erheblichen Umsätzen nach der nullten Ordnung, d. h. der Umsatz ist der Zeit proportional. Es ist jedoch zu beachten, daß der Umsatz zu Schwefeldioxyd und Sulfid in keinem Falle vollständig wird. Wenngleich das Ende der Reaktionen nicht abgewartet wurde, scheinen die vorliegenden Messungen darauf hinzuweisen, daß in einigen Fällen etwa die Hälfte des Oxyds in Sulfid verwandelt wird.

Tabelle 4.
„Aktivierungswärmen" verschiedener Oxyde in ihren Reaktionen mit flüssigem Schwefel.

	W Cal	Q_r Cal	$A-Q_r$ Cal
FeO	130	26	−23
ZnO	168	ca. 30	ca. −22
Cu_2O	82	39	+2
PbO	102	55	+20
HgO	21	20	—
PbO_2	26	23	—
MnO_2	48	55	—

Die aus den Geschwindigkeiten der Gasentwicklung bei verschiedenen Temperaturen abgeleiteten Aktivierungswärmen Qr sind in der Tabelle 4 in der dritten Spalte angegeben. Die zweite Spalte enthält zum Vergleich die Bildungswärmen der Oxyde. In der dritten Spalte sind die Differenzen zwischen den Auflockerungswärmen und den Aktivierungswärmen gebildet.

Von den drei letzten Oxyden ist die Auflockerungswärme nicht zu ermitteln. Bei diesen drei Oxyden, die sich durch ihren verhältnismäßig hohen Sauerstoffpartialdruck auszeichnen, ist die Aktivierungswärme der Verdampfungs- bzw. der Dissoziationswärme sehr nahe gleich. So erfolgt bei diesen Stoffen die Reaktion wahrscheinlich in dem Maße, als die Sauerstoffmoleküle die Oberfläche des Oxyds verlassen können. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Verdampfungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs.

In den andern Fällen bleibt die Aktivierungswärme kleiner als die Dissoziationswärme. Daraus folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Oxyde langsamer als proportional dem Sauerstoffpartialdruck wächst. Ferner ist die Aktivierungswärme bald größer, bald kleiner als die Auflockerungswärme. Zur Erklärung muß angenommen werden, daß der Angriff des Schwefels auf den Kristall auch auf anderen Wegen als über die entladenen Atome des Kristalls erfolgen kann. Welcher Art diese Einwirkung ist, kann aus den bisher vorliegenden Ergebnissen nicht entnommen werden. Besonders interessant verspricht ein Vergleich der Aktivierungswärmen ein und desselben Oxyds bei Reaktionen mit verschiedenen Gasen (H_2, CO, Cl_2

Digitized by Google

usw.) zu werden. Mit der Auswertung einschlägiger Literaturangaben sind wir noch beschäftigt.

Daß gerade das an und für sich sehr beständige FeO mit dem Schwefel bei so niedriger Temperatur reagiert und daß seine Aktivierungswärme wie auch die des Zinkoxyds sehr klein sind, dürfte im Zusammenhang mit den katalytischen Eigenschaften dieser Oxyde einiges Interesse bieten.

Diese Untersuchungen sind nicht abgeschlossen. Die Produkte der Umsetzungen des Schwefels mit den Metalloxyden bei diesen Temperaturen insbesondere sollen genauer untersucht werden; denn es entstehen merkwürdigerweise nur geringe Mengen von Sulfaten und Sulfiten.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

DISKUSSION.

Herr J. Reihlen-Tübingen: Kommt man zu den gleichen Aktivierungswärmen, wenn man den Schwefel durch andere reduzierende Elemente ersetzt?

Antwort des Vortragenden: Allerdings erhält man aus Angaben von A. d'Hooghe[1]) über die Reduktionsgeschwindigkeit von Zinkoxyd durch Wasserstoff eine Aktivierungswärme von 30 cal, also den gleichen Wert, wie er aus der Einwirkungsgeschwindigkeit von Schwefel auf Zinkoxyd folgt. Außerdem ergaben eigene Messungen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Oxyden und Sulfiden ein und desselben Metalles die für die Oxyde charakteristischen Werte.

[1]) Bull. soc. roy. Belg. Cl. d. s. c. [5], **9**, 323 (1923).

Herr A. Lottermoser-Dresden:

DIE KATALYSE DES HYDROPEROXYDS DURCH WOLFRAM.

(Nach Versuchen von cand. chem. Wolfgang Eichler).

Zuerst hat van Liempt[1]) Versuche über die Zersetzung des Hydroperoxydes durch Wolfram angestellt. Er stellte fest, daß H_2O_2 durch Wolfram unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, und zwar um so schneller, je feinkörniger das Wolfram ist, und empfiehlt die Zersetzung des H_2O_2 als Methode zur Korngrößenbestimmung des Wolframs. Da in der kurzen Mitteilung van Liempts nur eine

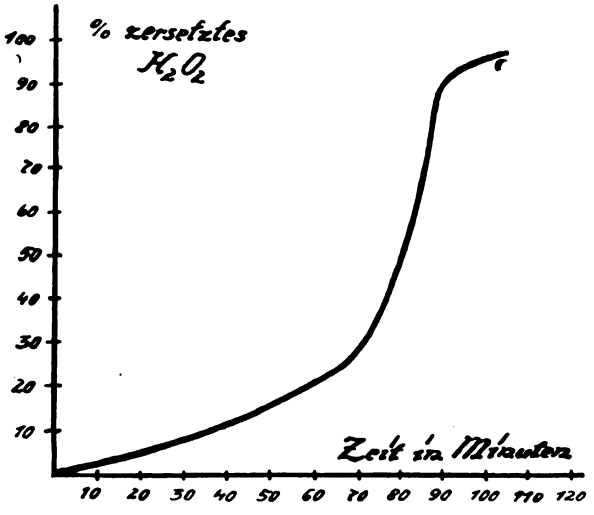


Fig. 1.

einzige Tabelle über den zeitlichen Verlauf der H_2O_2-Zersetzung enthalten ist, suchten wir vor allen Dingen die Kinetik der Reaktion zu ermitteln, wobei uns naturgemäß auch die Arbeiten von Bredig und seinen Schülern über die Katalyse des Hydroperoxyds durch anorganische Fermente zum Vorbilde dienten.

[1]) van Liempt, Kolloid-Ztschr. **32**, 118 (1923).

Versuchsanordnung. Als Versuchsgefäße dienten Weithalskolben aus Jenaer Geräteglas von 100 ccm Fassungsvermögen, die vor dem Versuche einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure gestanden hatten und dann 20 bis 30 Minuten ausgedämpft worden waren. Während des Versuches befand sich ein solcher Kolben in einem Wasserbad von 25°. Der Kolben wurde beschickt mit 50 ccm 0,1 n H_2O_2 (bereitet aus Mercks Perhydrol), zu dem das Wolframpulver (meist 0,5 g) zugegeben wurde. Die Versuchsflüssigkeit wurde dauernd gerührt. Von Zeit zu Zeit wurden nach Stillsetzung des Rührers, damit sich das Wolfram absetzte, 2 ccm Lösung entnommen und mit 0,02 n $KMnO_4$ titriert.

Vorversuche. Zunächst wurde festgestellt, daß weder durch kräftiges Rühren, noch durch Zusatz von Quarzmehl eine merkliche Zersetzung des H_2O_2 eintritt. Vorversuche mit verschiedenen Proben von Wolframpulvern zeigten 1., daß alle verschieden auf die Zersetzung des H_2O_2 einwirken, abhängig von ihrer Korngröße und Herkunft und 2., daß die Kurven der zeitlichen Zersetzung des H_2O_2 auf einen autokatalytischen Verlauf hindeuten, wie Fig. 1 deutlich zeigt, daß also der Gang der Katalyse von dem bei Bredigs Versuchen verschieden ist. Unsere nächste Aufgabe war nun, diesen Autokatalysator zu finden. Weder WO_3, noch Wolframblau, noch eine bereits von Cammerer dargestellte Verbindung von H_2O_2 mit WO_3 vermögen für sich allein die Zersetzung des H_2O_2 zu beschleunigen. Dagegen tut dies WO_3 bei Gegenwart von Wolfram. Am stärksten aber vermag die Verbindung $WO_3 \cdot H_2O_2$ diese Zersetzung zu steigern, so daß die Inkubationszeit mehr oder weniger vollständig verschwindet. Daher wurde angenommen, daß diese als der aus Wolfram gebildete Autokatalysator anzusehen ist.

Digitized by Google

Darstellung des Autokatalysators. Sowohl durch Auflösung von Wolfram, am besten in möglichst feiner, kolloider Verteilung als von WO_3 in Perhydrol, Eindunsten der wasserklaren Lösungen im Vakuumexsikkator und Trocknen über P_2O_5 läßt dieser Stoff sich rein darstellen. Seine Analyse, ausgeführt entweder durch Glühen der Verbindung zu WO_3, oder durch Kochen mit Salzsäure, Lösen der gebildeten Wolframsäure in Natronlauge, Überführung des Wolframates in das Benzidinsalz, Glühen desselben und Wägung des Glührückstandes als WO_3 führte zu den Molekulargewichten 272, 274 bzw. 266, während für $WO_3 \cdot H_2O_2$ sich das Molekulargewicht 271 errechnet. Die Angabe im Abegg für die Zusammensetzung des Stoffes: $WO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ ist somit zu korrigieren.

Diejenigen Versuche, die nun zur Ermittelung der Kinetik der Reaktion und zur Prüfung der errechneten Konstanten benutzt wurden, wurden mit Wolframpulvern ausgeführt, die einmal im elektrischen Ofen bei 1100° aus WO_3 durch Wasserstoff reduziert waren, oder durch Reinigung käuflichen Wolframs durch abwechselndes Auskochen mit Salzsäure und Natronlauge erhalten worden und frei von WO_3 waren. Einige mit solchem Wolfram erhaltene Kurven zeigt Fig. 2.

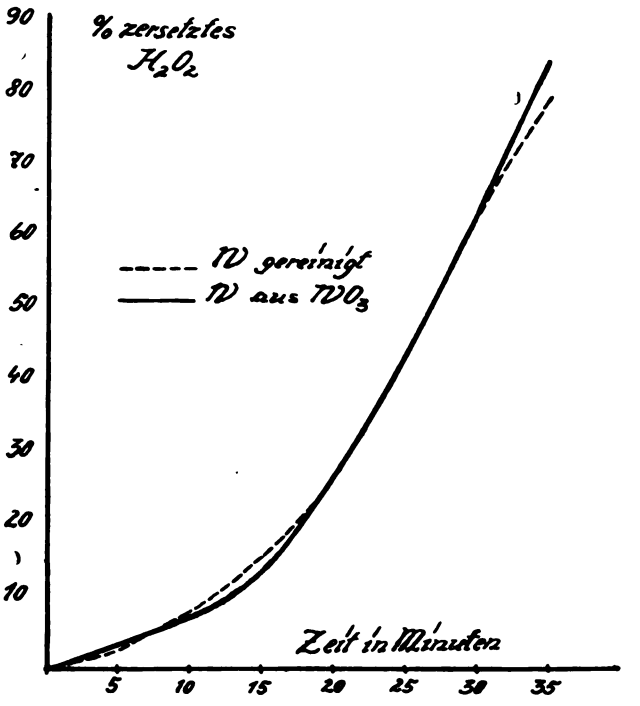


Fig. 2.

Kinetik der Reaktion. Zur Ermittelung der Kinetik der Reaktion und Errechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde zunächst nach Bredig angenommen, daß die Zersetzung des H_2O_2 eine Reaktion erster Ordnung ist, daß aber gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit noch proportional der jeweilig vorhandenen Konzentration an Autokatalysator ist. Nennen wir diese z, so ergibt sich die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot z(a - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

z ist aber seinerseits abhängig von x, und diese Abhängigkeit zu finden, machte anfangs Schwierigkeit, schließlich führte die einfachste Annahme zum Ziele, daß z proportional der verbrauchten Menge H_2O_2 ist, d. h. also:

$$z = k'x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

durch Kombination von (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{dx}{dt} = K x(a - x)$$

oder:

$$K\,dt = \frac{dx}{x(a - x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

durch Integration von (3) erhält man:

$$Kt = \frac{1}{a} \ln \frac{x}{a - x} + c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Integrationskonstante verschwindet, wenn man zwei Gleichungen mit t_2 und t_1 (t_2 zweckmäßig die Zeit beim Abbrechen des Versuchs) und x_2 und x_1 voneinander abzieht. Es ergibt sich dann für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$K = \frac{1}{a(t_2 - t_1)} \ln \frac{x_2(a - x_1)}{x_1(a - x_2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Konstanz von K ist trotz der Empfindlichkeit der Gleichung für Ungenauigkeiten bei der Probenahme, Ablesung und Titration und der Empfindlichkeit der Reaktion gegen unkontrollierbare Verunreinigungen sehr befriedigend, zum mindesten also ist die praktische Verwendbarkeit der Formel erwiesen.

Darüber hinaus gilt sie aber auch für andere autokatalytisch verlaufende Zersetzungen des Hydroperoxyds z. B. für einige Fälle einer früher von mir mit Lehmann[1]) studierten Katalyse desselben durch MnO_2 [2]).

Einfluß von Zusätzen. Durch Zusätze wird die Reaktion stark beeinflußt: Spuren von Öl im Wasser hemmen sehr stark, ein größerer Gelatinezusatz verhindert die Katalyse ganz. Salze und vor allen Dingen Säuren hemmen stark, weniger stark Natronlauge, ein Maximum einer Beschleunigung durch Natronlauge in sehr kleiner Konzentration konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Einfluß der Masse des Wolframs. Weitere Versuche zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante direkt proportional der Masse des verwendeten Wolframs ist, vorausgesetzt, daß zu diesen

[1]) Lehmann, Diss. Dresden 1919 und Koll. Ztschr. 29, 250 (1921).

[2]) Siehe auch Schilow, Ztschr. physikal. Chem. 42, 664; Lewis, Ztschr. physikal. Chem. 52, 310.

Digitized by Google

Vergleichsversuchen Wolfram gleicher Korngröße und Darstellung verwendet wurde. Aus der folgenden Tabelle soll diese Gesetzmäßigkeit und zugleich die gute Konstanz von K hervorgehen:

Versuch 149: 0,25 g W III.

Zeit in Min.	% zers. W	K
10	2,0	0,00055
20	5,0	0,00049
30	7,5	0,00050
40	12,5	0,00048
50	18,5	0,00049
60	26,9	0,00049
70	35,4	0,00053
80	46,8	0,00058
90	61,2	

Versuch 151: 0,5 g W III.

t	x in %	K
5	—	—
10	5,6	0,00110
15	9,7	0,00107
20	16,7	0,00103
25	25,3	0,00103
30	35,9	0,00104
35	48,5	0,00101
40	61,1	—

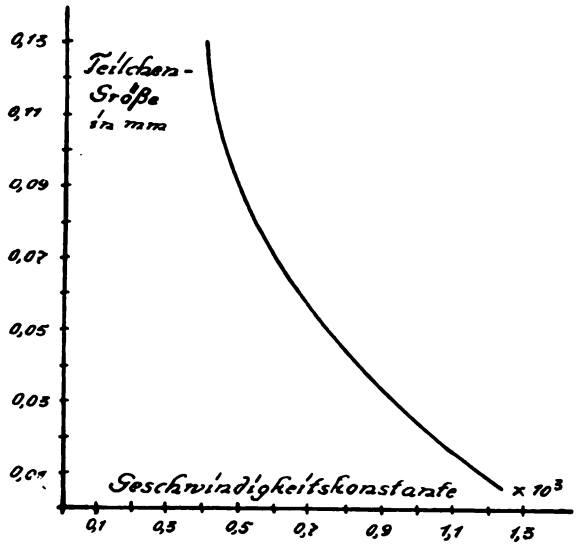


Fig. 3.

Versuch 156: 0,75 g W III.

t	x in %	K
5	7,0	0,00162
10	17,5	0,00145
15	30,5	0,00145
20	46,0	0,00159
25	65,8	—

Versuch 153: 2,0 g WIII.

t	x in %	K
2,5	2,5	0,00409
5,0	—	—
7,5	16,2	0,00413
10,0	35,9	0,00406
12,5	58,1	0,00415
15,0	80,8	—

Einfluß der Korngröße des Wolframs. Was endlich den Einfluß der Korngröße betrifft, so führten die ersten Vorversuche zu keinem plausiblen Ergebnis, da oft gröbere Wolframpulver stärker katalysierten als feinere. Es stellte sich aber bald heraus, daß der ungleiche Gehalt des Wolframs an Wolframtrioxyd, der beim gröberen Pulver oft größer war als beim feineren, an diesem Mißerfolge Schuld trug. Als reinstes, kristallisiertes Wolfram im Stahlmörser zerrieben und durch Aussieben in Fraktionen verschiedener Korngröße, die durch Ausmessen der Körner unter dem Mikroskope ermittelt wurde, getrennt worden war, konnte die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Korngröße des Wolframs ermittelt werden. Sie ist aus Fig. 3 zu ersehen. Daß nach dieser Kurve aus der Geschwindigkeitskonstanten eines beliebigen, natürlich reinen, vor allem oxydfreien Wolframpulvers, dessen Korngröße interpoliert werden kann, möchten wir bejahen, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß dieselbe Apparatur wie bei Aufstellung der Eichkurve angewendet wird. Eine Extrapolation auf noch kleinere, gar etwa kolloide Wolframteilchen dürfte dagegen nicht erlaubt sein.

Dresden, Laboratorium für Kolloidchemie der Technischen Hochschule.

Herren F. F. Nord und J. Weichherz-Berlin:

DIE KINETIK DER ZELLGÄRUNG VOM STANDPUNKT EINER REAKTION IM GESCHLOSSENEN RAUM.

5. MITTEILUNG ZUM MECHANISMUS DER ENZYMWIRKUNG.

(Aus dem Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule.)

1. Einleitung.
2. Ältere Befunde an lebenden Zellen.
3. Zweck der Untersuchung.
4. Apparatur.
5. Einfluß des Bewegungszustandes.
6. Reaktionen im geschlossenen Raum.
7. Einfluß der Zuckerkonzentration.
8. Rolle der Zellmembran.
9. Mathematische Auswertung.
10. Zusammenfassung.

1. Einleitung.

In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sich unter Einhaltung bestimmter physikalischer Bedingungen Lösungen herstellen

Digitized by Google

lassen, in denen die im lyophil-kolloiden Zustand befindlichen Enzyme eine monatelange Wirksamkeit zeigten[1]). Andererseits wurde der Nachweis erbracht, daß die wirksame Oberfläche derselben Enzyme innerhalb der lebenden Zelle in erhöhtem Maße zur Geltung kommt, wenn die Zellen dem Einfluß oberflächenaktiver Verbindungen von der Art des Äthylens, Acetylens usw. ausgesetzt werden[2]). Diese Verbindungen bewirken nämlich, unabhängig von ihrer leichten Reduzierbarkeit, also auf rein physikalischem Wege, eine Erhöhung der Zellpermeabilität.

Im Laufe z. T. inzwischen veröffentlichter Untersuchungen hat sich weiter herausgestellt, daß bei diesen Beeinflussungen im Falle von Hefenzellen der Zellmembran eine ausschlaggebende und bisher nicht beachtete Rolle zukommt. Es war daher naheliegend, ohne auf die hier gestreiften Zusammenhänge näher einzugehen[3]), die Bedeutung der Zellmembran auch in der Reaktionskinetik einer durch lebende Hefenzellen bewirkten Gärung zu untersuchen.

2. Ältere Befunde an lebenden Zellen.

Die bisherigen Befunde an lebenden Zellen stammen von Tamman[4]) (1889), Aberson[5]) (1904), Slator[6]) (1906/1910), Euler und Lundequist[7]) (1911) u. a. m. Nach Tamman verläuft die Reaktion in der Zeit, abgesehen von dem anfänglichen Stadium der Induktion, annähernd linear. — Nach Aberson entspricht der Vorgang nicht genau einer monomolekularen Reaktion, da die nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechneten Konstanten ansteigen. Viel beständiger sind die k-Werte, die sich aus seiner zweiten Formel

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \frac{a + x}{a - x}$$

herleiten.

Slator will gefunden haben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Zuckerkonzentrationsbereiche von 0,5 bis 10,0% im Außenmedium von der Konzentration unabhängig ist. Der Verlauf der Reaktion soll nach ihm durch die Gleichung

$$-\frac{d(\text{Glucose})}{dt} = \frac{d(CO_2)}{dt} = k\,(\text{Hefe})^m\,(\text{Glucose})^n$$

wiedergegeben werden, wo bei der gleichen Hefe $m = 1$ ist und n mit der jeweiligen Zucker- und Hefenkonzentration schwankt. Im obenerwähnten Konzentrationsbereich ist aber $n =$ annähernd 0.

Aus einer weiteren Untersuchung von Slator stammt dann die verhängnisvolle Behauptung: „... it is unlikely that conditions could be experimentally realised under which diffusion becomes a controlling factor of the rate of fermentation." Er zieht diesen Schluß aus einer Reihe von mathematischen Formeln, die in der Annahme einer freien Diffusion des Zuckers in die Zelle ihre Begründung finden sollen. Die Gärgeschwindigkeit ergibt sich nach ihm aus der Formel

$$F = \frac{8}{3} \pi \varkappa R\,(C - C_0),$$

in der $\varkappa$ den Diffusionskoeffizienten, R den Zellradius, C die Außenkonzentration und C_0 die Zuckerkonzentration im Mittelpunkt der Zelle darstellen. Als lineare Funktion steht sie in einem befremdlichen Gegensatz zu seinen früheren Ergebnissen, aus denen er die annähernde Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zuckerkonzentration glaubte herleiten zu können. Diese Überlegungen beziehen sich auf einen Zustand, in dem nur ein Minimum an Konvektionsströmen im äußeren Medium vorhanden ist. — Bei einem Maximum dieser Ströme an gleicher Stelle ist für die Gärgeschwindigkeit die Formel

$$F = 8 \pi \varkappa R\,(C - C_0)$$

maßgebend, woraus sich ergibt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dann dreimal so groß ist[1]).

Euler und Lundequist haben sich diesen Überlegungen angeschlossen.

3. Zweck der Untersuchung.

Die vorstehend erörterten Gedankengänge fußten auf der Voraussetzung, daß es sich bei dieser enzymatischen Reaktion lediglich um ein Beispiel der bekannten empirischen von Bredig und Müller[2])

---

[1]) F. F. Nord, Nature **120**, 82 (1927).

[2]) F. F. Nord und Kurt W. Franke, Protoplasma **4**, 547 (1928); Journ. biolog. Chemistry **79**, 27 (1928); F. F. Nord und J. Weichherz, Ztschr. physiolog. Chem. **183**, 191, 218 (1929).

[3]) Vgl. F. F. Nord, Mechanism of enzyme action and associated cell phenomena; Monographie, Baltimore (1929); F. F. Nord, Ztschr. angew. Chem. **42**, Sept. 1929.

[4]) G. Tamman, Ztschr. physikal. Chem. **3**, 25 (1889).

[5]) J. H. Aberson: Rec. trav. chim. **22**, 78 (1903).

[6]) A. Slator, Journ. Chem. Soc. **89**, 133 (1906); A. Slator und H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **97**, 922 (1910).

[7]) H. Euler und G. Lundequist, Ztschr. physiolog. Chem. **72**, 97 (1911).

[1]) Die in der ersten Slatorschen Arbeit abgebildete Apparatur schließt die regelmäßige mechanische Beeinflussung des Gärverlaufes vollkommen aus. Es ist daher irreführend, wenn bei Oppenheimer-Kuhn „Die Fermente und ihre Wirkungen" **1**, 375 (1924) von einer Differenz die Rede ist, „die durch Rühren noch auf etwa ein Drittel verringert werden konnte". Der Sinn des Ausdruckes „Konvektionsströme" ist schon seit so langer Zeit feststehend, daß auf die Wiedergabe ihrer Definition hier verzichtet werden kann. Vgl. z. B. Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl., III. Bd., S. 785, Braunschweig 1907.

[2]) G. Bredig und R. v. Müller, Ztschr. physik. Chem. **31**, 315 (1899).

Digitized by Google

für katalytische Reaktionen aufgestellten bzw. der von van't Hoff gefundenen Formel

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt} = -k(a-x)^n$$

handelt, bei der natürlich ein Einfluß des eigentlichen Zellraumes nicht in Frage kommt und der Zuckerzufluß ungehindert vor sich gehen kann. Gleichzeitig wurde es außerdem als zulässig erachtet, die monomolekulare Reaktionsformel auf rein empirischer Grundlage mit den experimentellen Befunden in Einklang zu bringen.

Trotz dieser Bemühungen ist es bis heute nicht gelungen, eine Deutung des kinetischen Verlaufes einer durch lebende Hefenzellen bewirkten Gärung zu geben, die als mathematisch befriedigend und gleichzeitig auch als methodisch einwandfrei angesehen werden konnte.

Bereits im Laufe unserer einleitend erwähnten Untersuchungen sind Bedenken gegen die „annähernde" Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Zuckerkonzentration im Slatorschen Konzentrationsbereich entstanden, und dieser Umstand in Verbindung sowohl mit den früher angedeuteten Erfahrungen an der Zellmembran als auch mit den oben berührten Zweifeln an den bisherigen Befunden legten den Gedanken von Versuchen zur experimentellen Abänderung der Diffusionsverhältnisse bei einer Zellgärung nahe.

4. Apparatur.

Das Gärgefäß der in den hier zu erörternden Versuchen zur Anwendung gelangten Apparatur bestand aus einem etwa 50 cm^3 fassenden Kolben mit flachem Boden, in den ein dreifach durchbohrter Gummistopfen gasdicht eingesetzt war. In eine Bohrung wurde ein kleiner Tropftrichter mit Hahn gesetzt, der zur Aufnahme von Substratlösungen oder Hefenaufschlämmungen diente. Aus der entgegengesetzten Bohrung ragte ein gebogenes, ziemlich weites Gasableitungsrohr heraus und die mittlere Bohrung diente zur Aufnahme eines mit Quecksilberverschluß versehenen Flügelrührers, dessen Ausmaße derart bemessen waren, daß die Flügel grundsätzlich aus der Reaktionsflüssigkeit nicht herausragten. Die elektrisch angetriebene Vorrichtung gewährleistete bei einem geeigneten Ausgleich der Stromschwankungen die Beibehaltung der jeweils gewünschten Tourenzahl des Rührers, die wir weit über das erforderlich gewesene zu steigern in der Lage waren. Durch diese Einrichtung waren wir von durch etwaige Unregelmäßigkeiten im Schütteln hervorgerufene Schwankungen auch bei solchen Versuchen unabhängig, bei denen aus anderen Gründen die Vornahme einer gleichzeitig verlaufenden Kontrolle als wünschenswert erschien (Fig. 1).

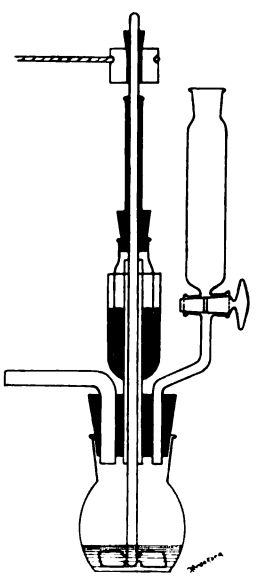


Fig. 1.

Die Meßvorrichtung der früher angewandten und beschriebenen [1]) Apparatur wurde unverändert beibehalten. In ihrer gegenwärtigen Gestalt gewährleistet diese Apparatur die Reproduzierbarkeit eines biologischen Versuches, soweit dies sich durch die Art des angewandten Zellsystems nicht ohne weiteres verbietet.

Alle Messungen und Beobachtungen wurden im Thermostat bei $30^0 \pm 0{,}2^0$ C ausgeführt. Dieser ermöglichte gleichzeitig, sämtliche Vorbereitungen (Herstellung der Hefensuspension, Glucoselösung usw.) bei derselben Temperatur durchzuführen. Als Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel wurde immer mit CO_2 gesättigtes Leitungswasser verwandt. Die angewandte Hefe war obergärig von der Rasse M des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin; als Substrat diente reine Glucose. Es kamen bei allen Versuchen 2 g dieser Hefe, sorgfältig abgepreßt, in 10 cm^3 Gesamtflüssigkeit unter Rühren aufgeschlämmt, zur Anwendung. Die Glucose ließen wir, in 10 cm^3 Wasser gelöst, hinzufließen [2]).

Vergleicht man die hier beschriebene, sehr handliche und dennoch einfache Apparatur mit der von Slator angewandten Anordnung, so ist nicht nur die offensichtliche Unzulänglichkeit der letzteren ins Auge springend, sondern man muß sich fragen, wie es möglich war, daß die dort gewonnenen Ergebnisse für unsere Vorstellungen über den kinetischen Verlauf einer Zellgärung fast ausschließlich richtunggebend waren. Bei Slator diente gleichfalls die Messung der entwickelten Kohlensäuremenge als Grundlage, aber die Apparatur besaß 1. keine Vorrichtung zur Sicherung der Reaktionskontinuität, ermöglichte 2. nicht die unerläßlichen Ablesungen in jeder Minute und mußte 3. starken Temperaturschwankungen ausgesetzt werden.

5. Einfluß des Bewegungszustandes.

Unsere erste Versuchsreihe bestand aus einer Prüfung des Einflusses des Bewegungszustandes. In wiederholten Ansätzen, bei denen die Anfangszuckerkonzentration 5% betrug, wurde die Gärgeschwindigkeit in einer stillstehenden Suspension bis zu einer mit 166 Touren in der Minute gerührten Aufschlämmung (bei selbstverständlich gleichgebliebener Anfangszuckerkonzentration) so lange gemessen, bis die CO_2-Entwicklung praktisch

[1]) F. F. Nord und Kurt W. Franke, l. c.

[2]) Die ausführliche Beschreibung der Versuchsvorbereitung ist in der Ztschr. physiolog. Chem. **198**, 194 (1929) mitgeteilt.

Digitized by Google

aufhörte. Abgesehen von der leicht beobachtbar gewesenen Tatsache, daß die durch Sedimentation hervorgerufene Hemmung des Gärverlaufes bereits bei einer Tourenzahl von 21/Min. vollkommen behoben war, geht aus den Kurven der Fig. 2 einwandfrei hervor, daß der Gärverlauf weder einen monomolekularen, noch einen von der Zuckerkonzentration „annähernd" unabhängigen Charakter besitzt.

Die hier zur Wiedergabe gelangten Kurven zeigen einen grundsätzlich übereinstimmenden Charakter. — Nach einem verhältnismäßig raschen Anstieg der Anfangsgärgeschwindigkeit erreichen die Kurven ein Maximum, das nunmehr einem langsamen Abfall weicht. Nach einer weiteren Zeitspanne beginnt die Periode einer erheblichen Verlangsamung, um sich gegen Ende des Reaktionsverlaufes asymptotisch 0 zu nähern.

Wenden wir uns nunmehr einer Betrachtung der einzelnen Kurven zu. — Der Gärverlauf (Kurve 0) in einer mechanisch unbeeinflußten Aufschlämmung unterscheidet sich vom Verlauf in einer gerührten Suspension dadurch, daß nach Erreichung des Maximums der Abfall nur allmählich erfolgt. Bedingt ist diese Erscheinung durch die Tatsache, daß a) beim Beginn einer Gärung die Verteilung der Hefenzellen im umgebenden Medium eine gleichmäßige ist, um b) bei fortschreitender Gärung einer zunehmenden Sedimentation der Zellen Platz zu machen. Diese verursacht eine Verschiebung der Zuckerkonzentration zuungunsten derjenigen, die im die Zellen umgebenden Medium vorherrscht.

Der so entstandene Zuckerkonzentrationsunterschied zwischen Sedimentationsschicht und der darüber stehenden Substratlösung kann daher lediglich a) infolge Gasentbindung entstandener Konvektionsströme und b) durch freie Diffusion im Außenmedium ausgeglichen werden. Infolge dieser Erscheinung tritt an der Zellwand ein Substratmangel ein, wodurch automatisch eine Verlangsamung der Gärgeschwindigkeit zustande kommt. Um die Folgen der Konzentrationsunterschiede zu beheben, haben Willstätter und Steibelt[1]) vorgeschlagen, gärende Zuckerlösungen während des Reaktionsverlaufes konstant zu schütteln, wodurch gleichzeitig auch die Übersättigung der Lösung an Kohlensäure aufgehoben wird. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 21 Touren/Min. hört die Sedimentation jedoch bereits auf, welcher Umstand die Entstehung der eben erwähnten Zuckerkonzentrationsunterschiede vereitelt. Die entsprechende Kurve (21) weist demnach die bereits früher erwähnte, scharf abfallende Form auf. Betrachtet man nunmehr den Verlauf der weiteren Kurven, die den Gang der Reaktionen bei ansteigenden Tourenzahlen darstellen, dann beobachtet man ein

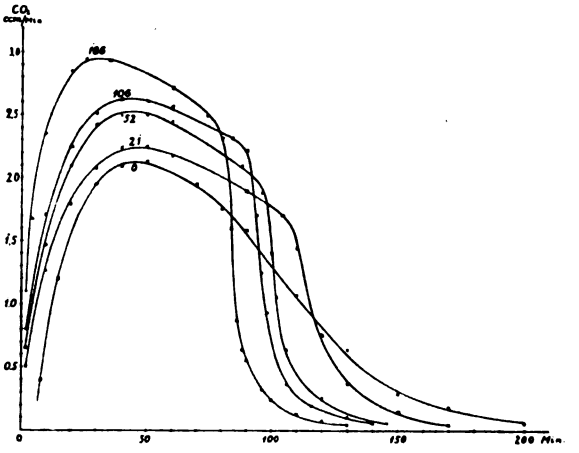


Fig. 2.

fortwährendes Ansteigen der jeweils maximalen Gärgeschwindigkeit. Überlegt man nunmehr, daß das Entstehen eines Konzentrationsgefälles bei einer Tourenzahl von 21/Min. bereits verhindert ist, so ist der Gedanke naheliegend, das Wachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Tourenzahl auf ein neues Moment zurückzuführen.

6. Reaktionen im geschlossenen Raum.

Ein Ansteigen der Geschwindigkeit einer Reaktion in diesem Fall ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß infolge der mechanischen Bewegung der Hefenaufschlämmung die Oberfläche einer gegebenen Zellmembran in der Zeiteinheit mit mehr Substratmolekülen in Berührung kommt, d. h. die Berührungsfläche zwischen Substratlösung und Zellmembran in der Zeiteinheit vergrößert wird, zumal nicht nur die Aufschlämmung als solche eine Geschwindigkeit besitzt, sondern auch die suspendierten Hefezellen sich in relativer Bewegung zur Lösung befinden. Würde es sich hier um eine freie Diffusion in das Zellinnere handeln, so müßte die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei derjenigen Geschwindigkeit erreicht sein, bei der die Konzentrationsunterschiede im Außenmedium ausgeglichen sind (21 Touren in der Minute). Es handelt sich hier also um ein Beispiel im heterogenen Medium verlaufender Reaktionen, bei denen sich der chemische Vorgang in einem oder mehreren geschlossenen, durch Membrane geteilten Räumen abspielt und bei denen die Reaktionskomponenten sich in Bewegung vom äußeren Raum nach dem eigentlichen geschlossenen Reaktionsraum befinden. — Hierher gehören sämtliche Zellreaktionen.

7. Einfluß der Zuckerkonzentration.

Eine weitere Versuchsreihe diente demnach einer neuerlichen Prüfung des Einflusses verschiedener Zuckerkonzentrationen. Die Prüfung wurde im Bereich von 0,5 bis 30% bei einer Rühr-

[1]) G. Willstätter und W. Steibelt, Ztschr. physiolog. Chem. **115**, 211 (1921).

Digitized by Google

geschwindigkeit von 100 Touren in der Minute, bei unveränderter Hefenart bzw. -menge und bei gleichgebliebener Gesamtflüssigkeitsmenge vorgenommen.

Aus den durchgeführten Versuchen, deren Verlauf durch Fig. 3 wiedergegeben ist, geht her-

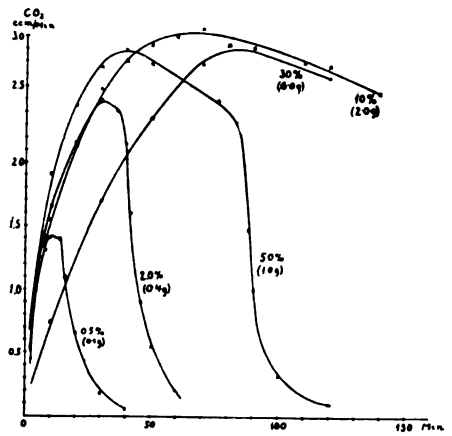


Fig. 3.

vor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Gegensatz zu den Befunden Slators bei einer Konzentration von 4% kein Maximum besitzt, sondern weiter ansteigt und diesen Charakter bis etwa 20% beibehält. Bei noch höheren Konzentrationen fällt die Geschwindigkeit ab. Während von Slator bzw. Harden die Gärgeschwindigkeit innerhalb der Grenzen von 0,5 bis 10% als von der Glucosekonzentration annähernd unabhängig angesehen worden ist (Fig. 4), geht aus den von uns

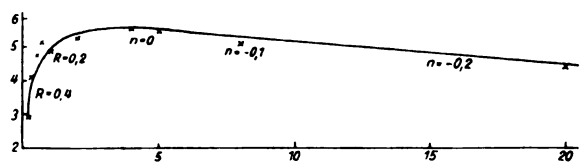


Fig. 4.

mitgeteilten Kurven eindeutig hervor, daß das Gegenteil richtig ist. Betrachten wir nämlich unsere Kurven, deren Meßbereich wesentlich über den Anfangsverlauf ausgedehnt ist, noch genauer, so bekommen wir den Eindruck, daß auch die Annahme vom annähernd monomolekularen Verlauf einer Zellgärung unhaltbar ist. Dies geht logischerweise aber bereits aus dem bisher als geltend angesehenen und oben erwähnten Postulat von Slator hervor, abgesehen davon, daß es unzulässig erscheint, die aus dem Anfangsbereich einer Gärung gewonnenen Ergebnisse ohne Einschränkung für die Deutung der Vorgänge in der Hauptphase heranzuziehen, wie dies auf Grund seines Vorgehens auch von vielen späteren Forschern übernommen worden ist.

Die Unzulässigkeit, die Anfangsgärgeschwindigkeiten als Maßstab des Konzentrationseinflusses zu betrachten, ergibt sich aus der Form unserer Kurven, welche besagt, daß der Reaktionsanstieg sehr rapid ist. Durch das Vorhandensein einer Membran[1]) und das Fehlen jeglichen Zuckers beim Reaktionsbeginn in der Zelle selbst ist ein starkes Diffusionsgefälle in das Zellinnere bedingt, was den starken Anstieg der Gärgeschwindigkeit nach sich zieht. — Die Slatorschen Befunde können also lediglich als Unterlage dafür dienen, um festzustellen, in welchem Maße der Gäranstieg selbst von der Zuckerkonzentration abhängt, und geben somit nur einen Aufschluß über den Diffusionsgrad bzw. über das Maß der sogenannten Membranpermeabilität. — Nur solange dieser letztere Gesichtspunkt maßgebend ist, lassen sich die Slatorschen Befunde mit dem Anfangsteil unserer Kurven in Einklang bringen. Hiervon bleibt die Tatsache unberührt, daß trotz niedrigerer Anfangsgeschwindigkeit die maximale Geschwindigkeit höher liegt. Komplizierend wirkt bei der Betrachtung der Verhältnisse die Tatsache, daß der kinetische Verlauf der chemischen Reaktion selbst im Zellinnern durch die Gesetzmäßigkeiten einer heterogenen Katalyse bedingt ist[2]). Dieser Umstand ruft aber eine Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor.

8. Rolle der Zellmembran.

Der verhältnismäßig langsamere Anstieg bis zur maximalen Gärgeschwindigkeit bei höherer Zuckerkonzentration ist auf einen verminderten Zuckerzufluß zurückzuführen. Eine Einschränkung der Zuckerzufuhr kann aber hauptsächlich durch eine Herabsetzung der Membranpermeabilität bzw. Verringerung der Membranoberfläche selbst eintreten. Dies geht aus den Mikrophotogrammen der beiden Hefenzellenaufschlämmungen hervor. Die Hefenzellen auf Fig. 5 (1000fache Vergrößerung) sind in Leitungswasser suspendiert und weisen normale Beschaffenheit auf. Auf Fig. 6 zeigen wir dagegen in einer 30%igen Glucoselösung etwa 15 bis 20 Minuten lang suspendierte Hefenzellen. Der Unterschied ist auf den ersten Blick offensichtlich. Die sonst fast runden Zellen zeigen infolge einer Verringerung des Volumens um fast die Hälfte deutliche Schrumpfung und die Vacuolen sind fast verschwunden.

In Verbindung mit der früher diskutierten[3]) Wirkungsweise einer semipermeablen Membran scheint es in Übereinstimmung mit den obenstehenden Befunden zulässig zu sein, hier das Vorhandensein auch einer Porenmembran zu vermuten, die selbstverständlich bis zu einem gewissen Grade auch für Zucker durchlässig ist. Die infolge zu hoher Zuckerkonzentration hervorgerufene Plasmolyse der Zelle zieht eine Verringerung der Per-

[1]) M. Gutstein, Ztrbl. f. Bakt. **93**, 393 (1924); **100**, 1 (1926).
[2]) Vgl. z. B. V. Henri, diese Ztschr. **11**, 790 (1905).
[3]) F. F. Nord, Protoplasma **2**, 300 (1927).

Digitized by Google

meabilität dadurch nach sich, daß einerseits die wirksame Membranoberfläche verringert, andererseits die Poren zusammengepreßt werden.

9. Mathematische Auswertung.

Der experimentelle Beweis der überragenden Bedeutung der Zellmembran und die früheren Überlegungen über den Verlauf einer Reaktion im geschlossenen Raum lassen die oben gezeigten Geschwindigkeitskurven in einem besonderen Lichte erscheinen, wodurch auch ihre mathematisch einwandfreie Deutung möglich wird. Schon die Kurvenform läßt nämlich vermuten, daß die Geschwindigkeitsfunktion eine zusammengesetzte, exponentielle von folgender Form ist

$$-\frac{d\sigma}{dt} = a\,(e^{-kt} - e^{-\mu t}),$$

in der a, k und μ Konstanten sind. Es gelingt nun tatsächlich, diese Geschwindigkeitsfunktion aus obigen Überlegungen und folgenden Ansätzen abzuleiten.

Wenn das Volumen einer in Gärung befindlichen Hefenaufschlämmung V_0, das Volumen der Zuckerlösung V, der Gesamtzellraum v und die zur Verfügung stehende Zuckermenge S_0 ist, so ergibt sich aus der Voraussetzung, daß vom Zucker durch die Zellmembran — deren Permeabilität durch den Diffusionskoeffizienten αD für Zucker charakterisiert ist — gemäß dem Fickschen Gesetz in der Zeiteinheit die Menge

$$\frac{F\alpha D}{\partial}(C - c)$$

in die Zelle diffundiert und diese im Zellinnern monomolekular abgebaut wird, folgende lineare Differentialgleichung

$$\frac{d^2c}{dt^2} + (\mu + k)\frac{dc}{dt} + \mu k c = 0.$$

Hier bedeuten F = Oberfläche der Zellmembran, ∂ = Dicke der Zellmembran, C = Zuckerkonzentration im Außenmedium, c = Zuckerkonzentration in der Zelle, k = Konstante der monomolekularen Reaktion und

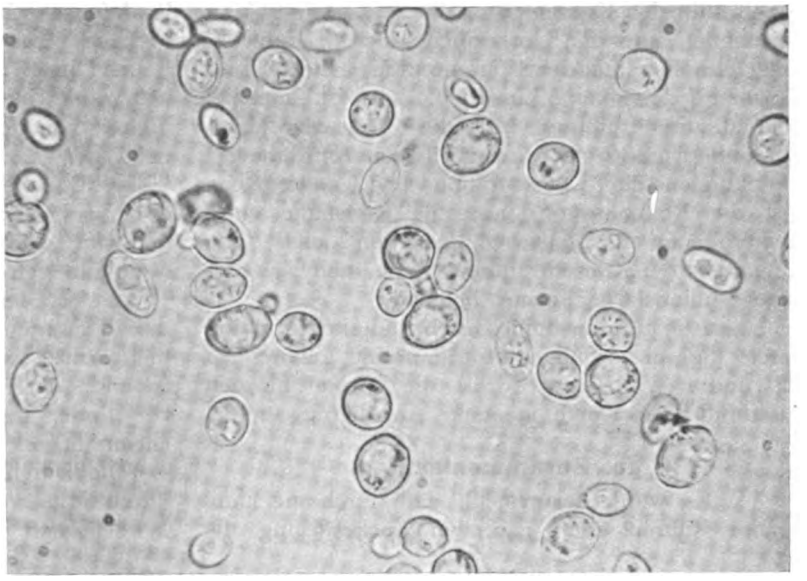


Fig. 5.

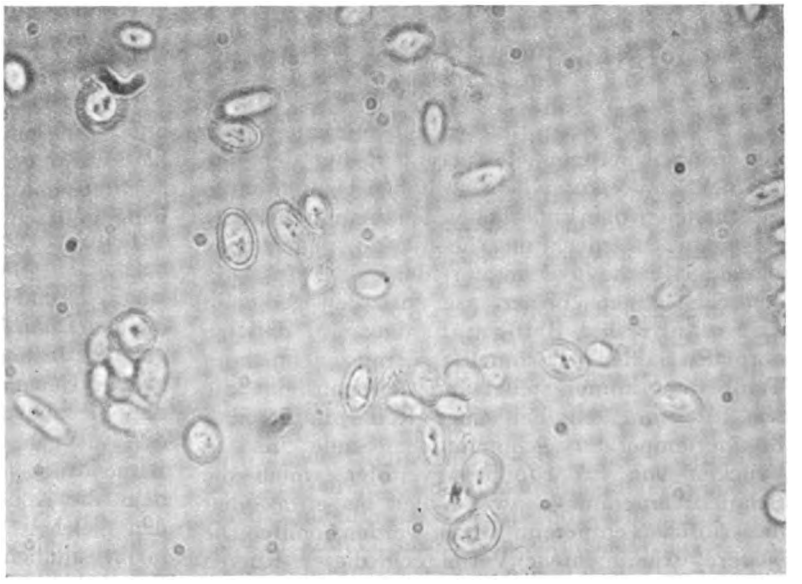


Fig. 6.

$$\mu = \frac{2V_0}{v(2V + F\partial)} \cdot \frac{F\alpha D}{\partial}.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\mu k}{k - \mu} S_0 (e^{-kt} - e^{-\mu t}).$$

Bei Ableitung dieser Geschwindigkeitsfunktion wurde der Einfluß der Osmose (Plasmolyse bei höherer Zuckerkonzentration) sowie der möglichen Diffusionsströme außer acht gelassen.

Diese Gleichung gibt in erster Annäherung den Kurvenverlauf richtig wieder. Sie fordert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Gesamtzuckermenge bzw. bei unverändertem Volumen

Digitized by Google

auch mit der Konzentration linear ansteigt. Man sieht nun aus den vorherigen Kurven, daß die Kurvenhöhen mit der Konzentration ansteigen: es besteht jedoch keine Linearität. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Größe der Membranoberfläche (F), sowie die Diffusionskonstante αD Funktionen der Konzentration sind, andererseits ist die Reaktionskonstante, als Konstante einer heterogenen katalytischen Reaktion auch eine Funktion der Konzentration, soferne man sich der monomolekularen Formel bedient.

Setzt man in die obige Geschwindigkeitsfunktion stets die zur jeweiligen Konzentration gehörenden k- und μ-Werte ein, so ist die Formel für den Verlauf jeder Kurve in erster Annäherung gültig.

10. Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß durch mechanisches Rühren einer gärenden Zuckerlösung die Reaktionsgeschwindigkeit als Folge einer Membranwirkung vergrößert wird.

2. Die Slatorsche Auffassung von der annähernden Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zuckerkonzentration zwischen 0,5 und 10% ist unhaltbar.

3. Eine Zellgärung ist als eine typische Reaktion zu betrachten, die in einem Raum verläuft, der von einem anderen durch eine permeable Membran getrennt ist.

4. Aus den mitgeteilten Kurven geht hervor, daß der eigentliche Gärverlauf durch eine zusammengesetzte exponentielle Gleichung wiederzugeben ist und demgemäß keiner einfachen monomolekularen oder annähernd monomolekularen Reaktion entspricht.

Die Durchführung dieser Untersuchung wurde durch Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht.

III. Einzelvorträge über andere Gebiete.

Herr F. Simon:

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE SCHMELZKURVE DES HELIUMS.

(Gemeinsam mit den Herren Edwards und Ruhemann)

Die vorliegenden Untersuchungen hatten zum Ziel, neue experimentelle Aussagen über den Verlauf der Schmelzkurve bei sehr hohen Temperaturen zu erhalten, wobei unter hohen Temperaturen solche verstanden werden, die hoch sind gegen eine charakteristische Temperatur der Substanz, z. B. den Siedepunkt. Bisher war aus den Arbeiten Tammanns und Bridgmans bekannt, daß bei normalen Stoffen die Schmelzkurve mit zunehmender Temperatur immer steiler und steiler ansteigt. Sie war experimentell bei einer Reihe meist über Zimmertemperatur schmelzender Stoffe bis zu Drucken von ca. 12000 at verfolgt, wobei die Schmelztemperatur in zwei Fällen bis etwas über die kritische Temperatur erhöht werden konnte. Die weitere experimentelle Verfolgung dieser Kurven war nicht möglich, weil man bei der Druckerzeugung bereits an den Grenzen des bisher technisch Möglichen gekommen war. Eine sichere theoretische Voraussage über den weiteren Verlauf scheitert an der Unkenntnis der Zustandsgleichungen der beiden Phasen. Im allgemeinen wurde die Kurve wegen ihres immer steiler werdenden Anstiegs nach höheren Temperaturen hin so extrapoliert, daß sie sich schließlich asymptotisch einer Grenztemperatur näherte, oberhalb deren eine Verfestigung überhaupt nicht mehr möglich sei, oder so, daß sie bei steigendem Druck sogar wieder zu tieferen Temperaturen umbog, so daß daraus für den kristallisierten Zustand ein geschlossenes, ziemlich kleines Zustandsfeld resultierte.

Der Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen war eine halbempirische Formel, die der eine von uns[1]) für den Verlauf der Schmelzkurve aufgestellt hatte, und in der die Temperaturabhängigkeit des Schmelzpunktes mit dem Binnendruck in Zusammenhang gebracht worden war. Diese Formel lautete

$$\log (p + a) = c \log T + b,$$

wo a, b und c Konstanten bedeuten, von denen die erste dem Binnendruck entspricht. Diese Formel gab die bisher bekannten Schmelzkurven mit sehr großer Genauigkeit wieder. Da sich herausstellte, daß die aus der Formel berechneten a-Werte mit den aus ganz anderen Betrachtungen gewonnenen Binnendrucken sehr gut übereinstimmten und außerdem die Konstante c für alle Substanzen nahezu den gleichen Wert (ca. 2) besaß, so glauben wir, in ihr, ähnlich wie in der van der Waalsschen Dampfdruckformel, mehr als eine gewöhnliche Interpolationsformel sehen zu können.

Die Formel lehrt uns nun zweierlei: 1. Die Schmelzkurve erreicht weder eine Grenztemperatur noch biegt sie um, sondern sie steigt, zwar immer steiler werdend, aber dauernd weiter. 2. Wir erhalten einen Anhaltspunkt dafür, bei welchen Substanzen man unter der Beschränkung der experimentell erreichbaren Drucken zu relativ hohen Temperaturen wird vordringen können. Aus der Formel folgt nämlich durch eine einfache Umformung

$$p/a = (T/T_0)^c - 1,$$

wobei T_0 die normale Schmelztemperatur bedeutet.

[1]) Simon und Glatzel, Ztschr. f. anorgan. Chem. 178, 309 (1929).

Digitized by Google

Führt man nun für c den Wert 2 ein, so kommt man zu einer näherungsweise gültigen „reduzierten Schmelzformel“:

$$p/a = (T/T_0)^2 - 1.$$

D. h. also, wenn wir etwa beispielshalber eine Substanz bei der doppelten normalen Schmelztemperatur verfestigen wollen, dann müssen wir einen Druck $p = 3a$ anwenden. Bei den in der Nähe von Zimmertemperatur schmelzenden Substanzen ist a von der Größenordnung 5000 at, man müßte also einen Druck von 15000 at zur Verfügung haben. Will man diese doppelte Schmelztemperatur mit geringeren Absolutdrucken erreichen, dann muß man sich eine Substanz aussuchen, die einen kleinen Binnendruck besitzt. Substanzen mit kleinen Binnendrucken sind nun naturgemäß die tiefsiedenden Substanzen. Die Binnendrucke kann man aus anderen Überlegungen annähernd abschätzen, und so kann man folgern, daß zur Erreichung der doppelten Schmelztemperatur beim Wasserstoff nun Drucke der Größenordnung von 500 bis 1000 at notwendig wären. Mit anderen Worten: will man eine Schmelzkurve bei einer durch die experimentellen Möglichkeiten gegebenen Druckgrenze bis zu möglichst hohen (relativ) Temperaturen verfolgen, dann muß man sich eine Substanz mit möglichst niedrigem Siedepunkt aussuchen.

Aus diesen Überlegungen heraus haben wir vor längerer Zeit mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft mit der Untersuchung der Schmelzkurven niedrigsiedender Substanzen begonnen. Am geeignetsten muß naturgemäß das Helium sein, dessen Siedepunkt bei 4,2° abs. liegt. Es war Keesom gelungen, das Helium unter Druck zu verfestigen, und zwar hatte er im Gebiet von 1 bis 4° abs. seine Schmelzkurve festgelegt (Drucke von 26 bis 150 at). Zunächst erwies es sich als notwendig, festzustellen, ob das „feste Helium“ von Keesom auch eine kristallisierte Substanz war. Keesom hatte nämlich als Kriterium für die Verfestigung nur die Tatsache benutzt, daß bei einem bestimmten Druck die mit Helium gefüllte Kapillare sich verstopfte. Nun treten derartige Zähigkeitsunterschiede innerhalb sehr kleiner Temperaturdifferenzen auch beim Übergang einer unterkühlten Flüssigkeit zum harten Glas auf. Unsere Apparatur, auf deren Konstruktion wir an dieser Stelle nicht eingehen wollen[1]), war so gebaut, daß wir auch eine eventuelle Schmelzwärme messen konnten. Wir fanden auf diese Weise nun in der Tat, daß man noch bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs das Helium durch Druck verfestigen konnte und daß die „feste“ Phase wirklich kristallisiert ist. Als dies bewiesen war, gingen wir zu der experimentell einfacheren Methode der Kapillarverstopfung über, und konnten, nachdem wir die notwendigen experimentellen Mittel entwickelt hatten, die Schmelzkurve bis zu 42° verfolgen. In der folgenden Tabelle sind die zugehörigen Druck-Temperaturwerte von 4 zu 4 Grad angegeben.

T	p (kg/cm²)	
1	26	Keesom
4	131	Keesom
(8	425)	
12	813	
16	1270	
20	1800	
24	2380	
28	3010	
32	3690	
36	4610	
40	5300	
42	5600	

Es hat sich also gezeigt, daß man ganz entgegen den bisher üblichen Vorstellungen eine Substanz noch bei ihrer achtfachen kritischen Temperatur in den kristallisierten Zustand überführen kann. Es erhebt sich nun die Frage, ob die Schmelzkurve dauernd weiter geht oder ob ihr durch einen „kritischen Punkt kristallisiert-fluid“ eine Grenze gesetzt ist. Theoretisch wären unserer Meinung nach beide Fälle möglich. Die Zeit für längere theoretische Spekulationen zu dieser Frage scheint uns aber noch nicht gekommen, da unsere Methode eine Weiterverfolgung der Kurve zu wesentlichen höheren Drucken gestattet; eine Apparatur dafür ist bereits fertiggestellt. Wir möchten nur bemerken, daß die oben erwähnte Formel, die für das Helium folgendermaßen lautet:

$$\log_{10}(p + 171)_{kg/cm^2} = 1{,}5544 \log_{10} T + 1{,}236$$

und die die Meßwerte mit bemerkenswerter Genauigkeit darstellt, auf Zimmertemperatur extrapoliert einen Schmelzdruck von ca. 100000 kg/cm² ergibt.

Wir können also in Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse sagen, daß das Existenzgebiet des kristallisierten Zustandes der Materie größenordnungsmäßig ausgedehnter ist als man bisher vermutet hat und daß ihm gegenüber der Existenzbereich der flüssigen Phase völlig zurücktritt.

Die Kürze der Zeit erlaubt mir nicht, auf weitere Folgerungen aus diesem Tatbestand hier näher einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß wir es nun für sehr wahrscheinlich erachten, daß das Erdinnere trotz seiner hohen Temperatur sich im festen Aggregatzustand befindet. Wegen näherer Einzelheiten in theoretischer wie auch in experimenteller Beziehung muß ich auf eine Reihe von Abhandlungen verweisen, die in der nächsten Zeit in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ erscheinen werden.

[1]) Eine genaue Beschreibung erfolgt demnächst in der Ztschr. physikal. Chem. Vergl. auch Ztschr. physikal. Chem., B. 2, 340 (1929).

Digitized by Google

Herr Ernst Cohen-Utrecht:

DIE METASTABILITÄT DER MATERIE UND UNSERE PHYSIKALISCHEN „KONSTANTEN".

Als ich vor vier Jahren in unserer Hauptversammlung in Darmstadt über die Untersuchungen, die ich mit meinen Mitarbeitern über obengenanntes Thema ausführte, berichtet hatte[1]), bemerkte mein Freund Professor Roth aus Braunschweig bei der Diskussion: „Als Redakteur des „Landolt und Börnstein" werde ich sofort ein Telegramm an Springer aufgeben mit dem Inhalt, daß die gesamte Auflage, soweit es sich um kristallinische Körper handelt, eingestampft wird!"

Es leuchtet ein, daß es mir zur großen Freude gereichte, daß Herr Roth[2]) einige Jahre später im Kaliumnitrat einen neuen Fall fand, der unsere Ergebnisse völlig bestätigte.

Die neuen Untersuchungen im van't Hoff-Laboratorium über die spezifischen Wärmen des Zinns mit Douwes Dekker[3]), diejenigen über die Volumänderung bei der polymorphen Umwandlung des Silberjodids mit van Dobbenburgh[4]) und Bredée[5]), die über die Lösungswärme des KNO_3 K_2SO_4, Tl_2SO_4, mit Kooy[6]) aber auch die über den Rohrzucker (von Helderman[7]), von Amé Pictet und Hans Vogel[8])), von A. J. Bradley[9]) über das Mangan im W. L. Braggschen Laboratorium, über das nämliche Metall von Westgren und Phragmén[1]) (Stockholm), von Th. W. Richards und Saerens[2]) über Rubidiumbromid und Rubidiumjodid sowie über Cäsiumbromid, haben unsere Ergebnisse bestätigt und wiederum den Beweis geliefert, daß man bisher die physikalische Reinheit fester Stoffe nicht genügend berücksichtigte. Infolgedessen beziehen sich in derartigen Fällen die physikalischen Konstanten solcher Stoffe auf Gemische, in denen mehrere Modifikationen in unbekanntem Verhältnis zugegen sind. Diesen sogenannten physikalischen Konstanten kann deshalb eine bestimmte Bedeutung nicht beigelegt werden. Fehler von 5, 10, ... 200 und mehr Prozenten ließen sich bereits nachweisen. Es ist demnach als unumgänglich zu betrachten die physikalisch-chemischen Konstanten der betreffenden festen Stoffe aufs neue zu bestimmen, und zwar an den chemisch und physikalisch reinen Modifikationen. Die Versuche haben gelehrt, daß in vielen Fällen der Röntgenanalyse bei der Feststellung physikalischer Reinheit eine große Bedeutung zukommt[3]).

Ich möchte schließlich darauf hinweisen, daß das sogenannte Majoranasche[4]) Wärmephänomen, wie Moesveld[5]) gezeigt hat, durch die beschriebenen Erscheinungen sich in einfacher Weise erklären läßt.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **31**, 539 (1925).
[2]) Ztschr. physikal. Chem., Cohen-Festband **130**, 539 (1927).
[3]) Ztschr. physikal. Chem. **127**, 183 (1927).
[4]) Ztschr. physikal. Chem., A. **137**, 289 (1928).
[5]) Ztschr. physikal. Chem., A. **140**, 199 (1929).
[6]) Ztschr. physikal. Chem., Haber-Band, A. **139**, 273 (1928).
[7]) Ztschr. physikal. Chem., Cohen-Festband **130**, 396 (1927).
[8]) Helvetica Chimica Acta **11**, 901 (1928).
[9]) Philos. Mag. **50**, 1018 (1925). Auch Bradley und Thewlis, Proc. Royal Soc. A. **115**, 456 (1927).

[1]) Ztschr. Physik **33**, 777 (1925).
[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 934 (1924).
[3]) Vgl. N. H. Kolkmeyer, Ztschr. physikal. Chem., A. **136** 45 (1928); **138**, 310 (1928).
[4]) Rend. Acc. Bologna 1926. Auch Rend. Accad. Lincei (6) **4**, 419 (1926).
[5]) Ztschr. physikal. Chem., A. **140**, 423 (1929).

DISKUSSION.

Herr Nernst-Berlin: So hoch ich auch die vielen wichtigen Beiträge des Herrn Vorredners auf dem Gebiete der Polymorphie schätze, so glaube ich doch nicht, daß sie in dem Maße die bisherigen Messungen unsicher machen, wie in seinem Vortrage auseinandergesetzt. Die zahllosen Messungen Regnaults z. B. an festen Körpern beziehen sich doch so gut wie vollständig auf wohldefinierte Systeme und behalten ihre volle Bedeutung, und ich glaube auch nicht, daß die Tabellen von Landolt und Börnstein (die sich ja überdies bekanntlich zum weitaus größten Teile auf Flüssigkeiten und Gase erstrecken!) irgendwie merklich in ihrer Bedeutung durch die Ausführungen des Herrn Vortragenden eine Einbuße erleiden.

Antwort des Vortragenden: Wie ich vorhin bemerkte, ließen sich in gewissen physikalischen Konstanten Fehler von 5, 10, 200 und mehr Prozent nachweisen, die verschwanden, als man auf die physikalische Reinheit der betreffenden chemisch reinen Präparate die nötige Sorgfalt verwandte. Ich habe absichtlich vermieden, hier näher anzudeuten, auf welche Untersuchungen sich diese Abweichungen beziehen. Nun Sie aber Namen nennen, möchte ich betonen, daß sich z. B. in den spezifischen Wärmen der beiden Zinnmodifikationen größere Fehler eingeschlichen haben infolge der Tatsache, daß deren physikalische Reinheit nicht zuvor kontrolliert war. In meiner betreffenden Abhandlung mit Douwes Dekker finden Sie die betreffenden Zahlenwerte. Und wie aus meinen Untersuchungen mit van Dobbenburgh und mit Bredée hervorgeht, sind die Fehler, die bei der Bestimmung der Volumänderung des Silberjodids bei 146° gemacht wurden, größer als 200%. Die Sache ist also nicht so unschuldig, wie Sie glauben.

Herr Simon-Berlin: Ich glaube, daß der Fall der von Herrn Cohen erwähnten Messung der spez. Wärmen der Zinnmodifikationen durch Lange anders liegt. Herr Lange hat im wesentlichen die spez. Wärmen bei tiefen Temperaturen mit dem für dieses Gebiet besonders geeigneten Vakuumcalorimeter gemessen, und nur einen einzigen Punkt bei Zimmertemperatur. Dieser Meßpunkt stimmt um einige Prozente mit der zweifellos genaueren Messung von Dekker und Cohen nicht überein. Dies dürfte aber nicht daher rühren, daß Langes Zinn nicht physikalisch rein war, sondern wahrscheinlich dadurch

Digitized by Google

bedingt sein, daß das Vakuumcalorimeter der benutzten Form bei Zimmertemperatur mit ziemlich starken Streuungen arbeitet. Ich halte es für das Wahrscheinlichere, daß die Meßpunkte bei tiefen Temperaturen, die für die thermodynamischen Messungen fast allein in Betracht kommen, wirklich die spezifischen Wärmen der physikalisch reinen Modifikationen wiedergeben. Der Sicherheit halber sollen jedoch die Messungen, besonders im höheren Temperaturgebiet, noch einmal wiederholt werden.

Herr Grimm-Ludwigshafen: Ich möchte fragen, ob Herr Cohen der Meinung ist, daß bei den gefundenen Differenzen der Lösungswärmen von Salzen als Grund stets die Existenz mehrerer Modifikationen angenommen wurde?

Man muß sicher auch die Differenz der Entwicklung der Oberflächen in Betracht ziehen. Herr Dr. Rud. Wietzel hat z. B. in Oppau festgestellt, daß bei verschiedenen ZnO-Präparaten große Differenzen der Lösungswärmen auftreten, die mit der stark verschiedenen Oberflächenentwicklung derselben Modifikation des ZnO zusammenhängen müssen. Theoretische Berechnungen der Oberflächenspannung des ZnO standen mit den erwähnten und anderen Experimenten in Einklang.

Antwort des Vortragenden: Es lag auf der Hand, den Einfluß etwaiger Differenzen in der Oberflächenenergie der untersuchten Objekte in Betracht zu ziehen. Man findet in den Untersuchungen, die ich mit Herrn Kory über die Lösungswärme ausgeführt habe, den Beweis, daß es sich tatsächlich um Verzögerungen in der Stabilisierung der auftretenden Modifikationen handelt.

Herr van Liempt-Eindhoven: Ich glaube, daß sowohl der Majoranaeffekt wie auch der Unterschied in der Lösungswärme zwischen normalen und vorher geschmolzenen Salzen zu erklären ist durch den Ausgleich von Spannungen, wobei Wärme frei wird, die vergleichbar ist mit einer Rekristallisationswärme und auch der Größe nach damit übereinstimmt. Welche Auffassung die richtige ist, läßt sich vielleicht sagen, falls man sowohl monokristallinisches als polykristallinisches Material untersucht. Ist die Allotropie-Auffassung richtig, wird sich dazwischen kein Unterschied ergeben, ist die Spannungstheorie richtig, so wird die Wärmeströmung beim Einkristall kleiner sein.

Antwort des Vortragenden: Sie werden aus der Moesveldschen Abhandlung ersehen, daß auch dort der Möglichkeit einer Rekristallisation gedacht wurde. Der von Ihnen genannte Versuch wäre jedenfalls interessant.

Herr E. Lange: Zu den Ausführungen des Herrn Vortragenden gestatte ich mir, hinzuzufügen, daß über noch bestehende Zweifel betr. die Alkalihalogenide gemeinsame Untersuchungen in Utrecht und München geplant sind. Manche Unsicherheiten auf dem Gebiet der Wärmetönungen scheinen mir nach früheren mit E. Schwartz erlangten Ergebnissen auf andere Weise als durch Metastabilität erklärbar zu sein. Es hat sich z. B. gezeigt, daß u. a. die Größe intermediärer Verdünnungswärmen von LiBr-Lösungen auffallend stark davon abhängen, ob ein geringer Überschuß (— 1%) an LiOH oder HBr vorhanden ist oder nicht. Hier handelt es sich also um Systeme, bei denen weder zu Anfang noch zu Ende feste Stoffe vorliegen, so daß die Metastabilität von Salzen in keiner Weise maßgebend sein kann. Man sollte also vielleicht mehr als bisher auf höchste chemische Reinheit der Präparate und auf einwandfreie Versuchsmethoden achten, wie Nichtvorhandensein von an den Gefäßwänden auftretenden Adsorptionswärmen, von Neutralisationswärmen von Säuren mit dem Alkali des Glases usw.

Antwort des Vortragenden: Die Zeit gestattet mir nicht, auf die Bemerkungen von Herrn Lange in Einzelheiten einzugehen. Aber es sei hier nachdrücklich darauf hingewiesen, daß bei den hier erörterten Studien, bei denen stets vergleichende Versuche ausgeführt wurden, etwaige chemische Verunreinigungen direkt eine Rolle nicht spielen. Das ist besonders prägnant beim K_2SO_4 zum Vorschein getreten. Auch die Versuchsmethode spielt keine Rolle, wie Sie aus den entsprechenden Abhandlungen ersehen können, da dieselbe stets die nämliche war und auf ihre Genauigkeit (etwa 3 Promille) kontrolliert wurde.

Herren K. F. Bonhoeffer und P. Harteck-Berlin-Dahlem:

DIE EIGENSCHAFTEN DES PARAWASSERSTOFFES.

(Vorgetragen von P. Harteck.)

Ich erlaube mir über Versuche zu berichten, die Herr Bonhoeffer und ich mit Parawasserstoff in der letzten Zeit ausgeführt haben. Bevor ich aber hierauf eingehe, möchte ich einige allgemeine Worte vorausschicken. Wie Ihnen bekannt sein dürfte, ist von der neuen Quantenmechanik im allgemeinen und von Dennison im besonderen die Existenz zweier Wasserstoffmolekülmodifikationen vorausgesagt worden. Bei der einen Modifikation stehen die Kernspins antiparallel; diese rotiert mit 0, 2, 4, ... Rotationsquanten; wir nennen diese Modifikationen Parawasserstoff. Bei der anderen Modifikation sind die Kernspins parallel gerichtet; sie rotiert mit 1, 3, 5 .... Rotationsquanten; diese Molekülart nennen wir Orthowasserstoff. Wie wir gleich sehen werden, wandeln sich die beiden Modifikationen nur langsam ineinander um. Die beiden Modifikationen unterschieden sich durch eine Reihe physikalischer Eigenschaften. Von der Theorie wurde ein verschiedenes optisches Verhalten sowie ein Unterschied in der spezifischen Wärme der beiden Modifikationen vorausgesagt. Der gewöhnliche Wasserstoff ist ein Gemisch von Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1:3, gemäß dem thermischen Gleichgewicht für hohe Temperaturen. Der Orthowasserstoff hat nämlich das statistische Gewicht 3, der Parawasserstoff das Gewicht 1. Bei tiefen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des energieärmeren Parawasserstoffes. Und zwar liegt es bei der Temperatur der flüssigen Luft bei 1 Teil Para- und 1 Teil Orthowasserstoff. Bei 20·4 absolut (Temperatur des flüssigen H_2) ist praktisch reiner Wasserstoff thermisch im Gleichgewicht. Dieses thermische Gleichgewicht stellt sich jedoch beim Abkühlen von Wasserstoff nicht ein, sondern es bleibt das Verhältnis 1:3 bestehen. Dies behauptet die Dennisonsche Theorie. Mit dieser Annahme konnte Dennison den Verlauf des Rotationsabfalles von H_2 erklären, den vor Jahren A. Eucken fand und dessen Verlauf bisher nicht befriedigend berechnet werden konnte. Die spezifischen Wärmen der

Digitized by Google

einzelnen Modifikationen sind nach Dennison genau berechenbar. Im Temperaturintervall von ca. 100 bis 250° absolut sind die spezifischen Wärmen der beiden Modifikationen beträchtlich verschieden. Der Parawasserstoff besitzt die größere spezifische Wärme. Aus der spezifischen Wärme des Gemisches kann man durch einfache Rechnung die Konzentrationen der einzelnen Komponenten errechnen.

Wir bedienten uns zum Nachweis einer Verschiebung des Verhältnisses von Para- zu Orthowasserstoff, nicht einer Methode, die direkt die spezifische Wärme zu messen erlaubt hätte, sondern wir benutzten die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten von Ortho- und Parawasserstoff zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten. Die Wärmeleitfähigkeit λ eines Gases ist nämlich der inneren Reibung η und der spezifischen Wärme c_v proportional.

$$\lambda = C \cdot c_v \cdot \eta$$

Die verschiedenen Freiheitsgrade der Bewegung des Moleküls tragen nicht in gleicher Weise zur Wärmeleitfähigkeit bei. Diesem Umstand kann man nach Eucken in gewissem Umfang Rechnung tragen. Ich will hierauf aber nicht eingehen, da es uns gelang durch katalytische Umwandlung von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs reinen Parawasserstoff herzustellen, den wir als Eichsubstanz verwenden konnten. Die Wärmeleitfähigkeit wurde gemessen, indem wir den zu untersuchenden Wasserstoff in ein Meßgefäß, das sich in einem Bad von flüssigem Wasserstoff befand, leiteten und die verschiedene Temperatur des Meßdrahtes in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung bestimmten. Der Draht wurde auf etwa 200° absolut erhitzt. Wir benutzten ein Bad von flüssigem Wasserstoff, da die Wärmeleitfähigkeit gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist, und bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs kein in Betracht kommendes Gas eine merkbare Tension besitzt. Wir haben Messungen des Dampfdruckes von reinem Parawasserstoff durchgeführt[1]).

Der Dampfdruckunterschied von Para- und Orthowasserstoff konnte nicht groß sein, da bisher Wasserstoff als eine konstant siedende Flüssigkeit bekannt war. Da aber Ortho- und Parawasserstoff sich energetisch beträchtlich unterscheiden (Orthowasserstoff besitzt noch ein Rotationsquant), so war immerhin sowohl im Dampfdruck als auch in der Schmelztemperatur ein gewisser Unterschied zu erwarten. Um sich ein besseres Bild über die energetischen Verhältnisse machen zu können, will ich die Energien für ein Rotationsquant, Verdampfungswärme und Schmelzwärme des Wasserstoffs anschreiben; 327 cal 210 cal 29 cal. Sie sehen, daß ein Rotationsquant mehr Energie enthält als zum Verdampfen notwendig wäre. Daß im flüssigen Wasserstoff noch Orthowasserstoff vorhanden ist, zeigten Mc. Lennan und Mc. Leon mittels des Raman-Effektes an flüssigem Wasserstoff. Auch wir hatten Versuche angestellt und gefunden, daß Verflüssigen und sogar Verfestigen das Mischungsverhältnis 3:1 von Ortho- zu Parawasserstoff nicht verändert. Wir führten die Messungen der Sättigungsdrucke und des Schmelzpunktes für normalen und Parawasserstoff mit einer üblichen Meßanordnung und erhielten folgende Resultate:

H_2 normal	$p_{T=20,39\,abs}$	= 760 mm
H_2 para	$p_{T=20,26\,abs}$	= 760 mm
H_2 para	$p_{T=20,39\,abs}$	= 787 ± 1 mm
H_2 normal	$p_{T=13,95\,abs}$	= 53,9 mm (Tripelpkt.).
H_2 para	$p_{T=13,95\,abs}$	= 57.0 mm (flüssig)
H_2 para	$p_{T=13,83\,abs}$	= 53,0 ± 0,1 mm (Tripelpkt.).

Aus der Änderung des Verhältnisses der Sättigungsdrucke konnten wir errechnen, daß die Ursache für die verschiedenen Dampfdrucke in der verschiedenen Verdampfungswärme zu suchen sei, und zwar ist die Verdampfungswärme des Parawasserstoffes um 0,65% kleiner.

Ferner wurde Parawasserstoff auf ein evtl. verschiedenes Verhalten in chemischer Beziehung von Herrn Goldmann untersucht. Er bestimmte die untere und obere Explosionsgrenze eines Wasserstoff — Sauerstoffgemisches und verwandte einmal normalen und das andere Mal Parawasserstoff. Es zeigt sich, daß innerhalb der Meßgenauigkeit, die sehr groß ist, die Explosionsgrenzen die nämlichen sind.

Nun will ich noch einiges über die Bildungs- und Rückwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff sagen. Wir stellten, wie schon erwähnt, Parawasserstoff durch Adsorption an Kohle bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff her. Dies ist sicherlich ein katalytischer Vorgang. Des weiteren konnten wir feststellen, daß flüssiger Wasserstoff, der einen Tag gestanden hat, sich etwa um 10% an Parawasserstoff anreichert. Diese Umwandlung wird man wohl als eine homogene Reaktion anzusprechen geneigt sein. Wir haben ferner gefunden, daß Wasserstoff unter 150 at sich bei der Temperatur der flüssigen Luft sich etwa in 10 Tagen in das thermische Gleichgewicht stellt, während dies bei kleinen Drucken nicht der Fall ist. Aus der Bildungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen kann man versuchen eine Aktivierungswärme für die Umwandlung zu berechnen; diese wäre einige tausend cal. Dann müßte sich aber schon bei Zimmertemperatur augenblicklich das thermische Gleichgewicht 1:3 einstellen, was nicht der Fall ist. Parawasserstoff wandelt sich bei Zimmertemperatur in mehr als einer Woche erst um die Hälfte zurück. Diese Rückwandlung ist außerdem sehr wahrscheinlich eine Wandreaktion. Um zu

[1]) Vgl. hierzu auch die Versuche von Giauque und Johnston.

Digitized by Google

untersuchen, bei welcher Temperatur sich der Parawasserstoff schnell in homogener Gasphase in normalen umwandelt, stellten wir folgenden Versuch an:

Wir leiteten Wasserstoff über Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft. Dann stellt sich das thermische Gleichgewicht 1 : 1 ein. Diesen parawasserstoffreichen Wasserstoff schickten wir durch ein Quarzrohr (zum Vergleich auch durch ein Porzellanrohr), das sich in einem elektrischen Ofen befand. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Der Wasserstoff befand sich etwa 1 Sek. im heißen Teil des Rohres. Bis 700° C durchstreift der Wasserstoff unverändert das Rohr. Dann wird die Umwandlung schnell mit steigender Temperatur bemerkbar. Bei etwa 900° C hat sich die Hälfte umgesetzt, und bei 1080° C strömt praktisch normaler Wasserstoff aus dem heißen Rohr heraus. Sowohl aus dem Absolutwert wie aus der Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit errechnet sich eine Aktivierungswärme 50000 cal. Es ist aber durch diese vorläufigen Versuche nicht möglich etwas Näheres über den Reaktionsmechanismus auszusagen. Dies wird jedoch hoffentlich bald der Fall sein, da Herr A. Farkas genaue Versuche in Angriff genommen hat.

Zum Schluß will ich Ihnen das von Parawasserstoff emittierte Viellinienspektrum zeigen und daneben das von normalem. (Projektion.) Sie sehen deutlich, daß Linien, die dem Orthowasserstoff angehören und im Spektrum des normalen sehr stark sind, in denen des Parawasserstoffes nur schwach erkennbar sind.

DISKUSSION.

Herr Clusius-Breslau berichtet, daß er durch direkte Messung der spezifischen Wärme im Kalorimeter gleichfalls die Umwandlung des normalen Wasserstoffs in Parawasserstoff bei tiefer Temperatur nachgewiesen hat.

Herr Eucken-Breslau: Durch die von den Herren Vorrednern geschilderten Versuche wird das Problem der Rotationswärme des Wasserstoffes, das, wie zahlreiche diesbezügliche theoretische Untersuchungen lehren, lange Zeit größte Schwierigkeiten verursacht hat, nun wohl definitiv als gelöst gelten können. Vielleicht ist es nicht überflüssig, daran zu erinnern, daß wir diesen Erfolg der Quantenmechanik — insbesondere Heisenberg und Hund — zu verdanken haben; ohne sie wäre man wohl nicht so leicht auf den Gedanken gekommen, daß normaler gasförmiger Wasserstoff in zwei verschiedenen Zuständen zu existieren vermag, die sich nur sehr langsam ineinander umzuwandeln vermögen.

Herr J. Bronn, Charlottenburg: Ich möchte mir die Frage gestatten, welcher Provenienz der Wasserstoff, mit dem experimentiert wurde, war. Im Laboratorium stellt man sich den Wasserstoff durch Zersetzung von Säuren mittels Metallen her. Der in Stahlflaschen käufliche Wasserstoff ist aber ganz verschiedenen Ursprungs: in Mitteldeutschland stammt er zumeist aus Wassergas oder aus Zersetzung von Wasserdampf mit glühendem Eisen. In Süddeutschland wird der Wasserstoff elektrolytisch gewonnen. Im Ruhrgebiet wird ein großer Teil des in Stahlflaschen käuflichen Wasserstoffs durch Zerlegung der Koksofengase bei sehr tiefen Temperaturen von etwa — 200° C (minus 200°) gewonnen. Welcher Art mag der nach dem letzten Verfahren gewonnene und dann in Stahlflaschen abgefüllte Wasserstoff sein?

Antwort des Vortragenden: Wir haben eine Reihe von Wasserstoffen verschiedener Provenienz untersucht und gefunden, daß das Mischungsverhältnis 1 : 3 innerhalb von einem Bruchteil eines Promilles übereinstimmt. Das ist erklärlich, da wir gefunden haben, daß Para-Wasserstoff, der bei Zimmertemperatur auf ca. 150 at komprimiert ist, sich in einem Messingzylinder etwa in 5 Stunden zur Hälfte umsetzt. Selbst wenn also ein Wasserstoff bei der Herstellung parawasserstoffreicher ist, wie dies bei der letzteren Herstellungsmethode, die der Herr Vorredner erwähnt hat, möglich ist, so hat er sich sicherlich in der Transportzeit usw. in den Bomben in normalen verwandelt.

Herren H. Beutler und E. Rabinowitsch:

DREHIMPULS UND WIRKUNGSQUERSCHNITT BEI CHEMISCHEN ELEMENTARPROZESSEN.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für psysikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Eine chemische Reaktion zwischen zwei Gasmolekülen läßt sich als Spezialfall unelastischer Zusammenstöße behandeln, d. h. der Stöße, bei denen die kinetische Energie der Reaktionspartner vor dem Stoß von der kinetischen Energie der Reaktionsprodukte nach dem Stoß verschieden ist. Wohl aber müssen auch bei solchen Stoßvorgängen die Gesamtenergie, die Bewegungsgröße, (d. h. die Schwerpunktsbewegung) und der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten bleiben.

Im folgenden sollen einige Überlegungen mitgeteilt werden, die sich aus der Berücksichtigung des Gesetzes von der Erhaltung des Drehimpulses bei chemischen Elementarvorgängen ergeben.

A. Elementarvorgang A + B = AB

Der Ablauf dieses Vorgangs ist bekanntlich sehr unwahrscheinlich[1]), da er an ganz bestimmte Bedingungen bezüglich der Stoßenergie geknüpft ist. Wir betrachten ihn hier zur Ableitung der Folgerungen aus dem Drehimpulssatz. Die Berechnung des Drehmoments, das die beiden Atome A und B infolge ihrer Translationsbewegung bezogen auf den gemeinsamen Schwerpunkt besitzen, ergibt den Wert

$$\mathfrak{M} = c_r \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \sigma \cdot \sin \vartheta \quad \ldots \quad (1)$$

[1]) M. Polanyi, Ztschr. f. Physik **1**, 337 (1920); M. Born und J. Franck, Ann. d. Physik **76**, 225 (1925).

Digitized by Google

wo c_r die relative Geschwindigkeit der beiden Atome, m_1 und m_2 ihre Massen, $\sigma = r_1 + r_2$ die Summe ihrer Radien und ϑ den Winkel der Zentralen AB mit der Richtung von c_r bedeuten. Die Integration über alle Geschwindigkeiten und ϑ-Werte ergibt als mittleres Drehmoment zweier zusammenstoßender Atome

$$\overline{\mathfrak{M}} = \frac{1}{2} \cdot c_r \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Das Drehmoment (1) muß sich nach der Reaktion in der Rotation von AB wiederfinden. Das Rotationsdrehmoment beträgt nach der Quantentheorie

$$\mathfrak{M} = j \frac{h}{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

und diese erlaubt die Reaktion nur für die Reihe ganzzahliger Werte von j.

Die Erhaltung des Drehimpulses erfordert also das Auftreten eines bestimmten Rotationsmomentes, und damit ist auch die Rotationsenergie vorgeschrieben:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot c_r^2 \cdot \frac{\sigma^2}{r^2} \cdot \sin \vartheta \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo r den Abstand der Atommittelpunkte im gebildeten Molekül bedeutet (bei starren Kugeln wäre $\sigma = r$). Als Energievorrat steht (von der Reaktionswärme abgesehen) die Relativenergie

$$T_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot c_r^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

zur Verfügung. Aus (4) und (5) ergibt sich: Wenn die Wärmetönung verschwindend klein ist, muß

$$\sigma \cdot \sin \vartheta \leqq r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

sein, wobei das $<$-Zeichen für den Fall gilt, wenn ein Teil von T_r auf irgendeine andere Weise (z. B. Anregung von Schwingungen in AB) verbraucht wird. Die Forderung nach der Erhaltung des Drehimpulses bedingt also eine obere Grenze für den wirksamen Querschnitt einer Reaktion: Falls diese ohne Wärmetönung erfolgt, so darf die Reaktion nicht eintreten, wenn die Atome sich weniger zentral stoßen, als es der Gleichgewichtsentfernung der Atomkerne im Molekül entspricht. Eine positive Wärmetönung vergrößert den erlaubten Querschnitt der Reaktion in um so größerem Maße, je größer diese Wärmetönung ist.

B. Doppelte Umsetzung $A + BC = AB + C$.

Für diesen praktisch wichtigen Fall führt die Rechnung mittels der Drehmomente zu keiner so eindeutigen Aussage. Hier geht nämlich das Drehmoment von A und BC nach der Reaktion nicht vollständig in die Rotation von AB ein, da noch das Moment der Relativbewegung AB gegen C in Betracht kommt.

Das Drehmoment in der Rotation von AB ist aber notwendig an das Auftreten der Rotationsenergie geknüpft, dagegen kann das Drehmoment der Relativbewegung AB gegen C entweder durch eine große Translations-Energie, oder durch einen großen Bahnabstand p der Teilchen AB und C verursacht werden. Eine hohe Rotation von AB kann jedenfalls nur dann auftreten, wenn deren Energie aus der Wärmetönung gedeckt werden kann. Bei endothermen Reaktionen, die also im Elementarprozeß nur durch Einbau exzessiv hoher Werte von thermischer Energie ermöglicht werden, ist die weitere Aufbringung von Rotationsenergie sehr unwahrscheinlich, die die thermischen Werte beträchtlich überschreitet.

Beim Auftreten von Rotationsenergie, die das thermische Gleichgewicht übertrifft, schließen wir also auf eine Entstehung dieser Moleküle aus einer exothermen Reaktion; nur bei verhältnismäßig geringer Stabilität dieser Moleküle werden sich die Rotationszahlen nicht ins thermische Gleichgewicht einstellen können.

Einige indirekte Schlüsse machen es plausibel, daß auch bei dem Schema $A + BC = AB + C$ der Wirkungsquerschnitt für endotherme Reaktionen nur relativ kleine Werte erreichen dürfte. Unser Beispiel bestätigt diese Vermutung.

Beispiel des Quecksilberhydrids HgH.

Ein Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Überlegungen möchten wir in der Bildung des HgH aus optisch angeregten Hg-Atomen und H_2- bzw. H_2O-Molekülen finden. Bei der Bestrahlung eines Gemisches $Hg + H_2O$ bzw. $Hg + N_2 + H_2$ (N_2 dient zur Umlagerung von Hg in den metastabilen $^3P_0$-Zustand, diese Umlagerung wird durch H_2O und N_2, nicht aber durch H_2 hervorgerufen) beobachtet man nach Wood und Gaviola[1]) HgH-Banden als Fluoreszenzlicht, und zwar sind im ersten Fall in diesen Banden die Köpfe, im zweiten die Schwänze intensiv. Unsere Versuche zeigten, daß die charakteristische Intensitätsverteilung auch bei einer starken Variation des H_2O-Druckes (0,1 bis 10 mm) bestehen bleibt; durch diese Versuche wird die Erklärung durch nachträgliche Wirkung der H_2O-Moleküle auf angeregte Hg-Moleküle (die Wood und Gaviola vorschlagen) widerlegt. Das HgH entsteht unseres Erachtens nach aus den Prozessen:

1. $Hg' + H_2 = HgH + H + 0{,}62\ V$
2. $Hg' + H_2O = HgH + OH - 0{,}1\ V$

Der erste Vorgang ist exotherm; aus der starken Auslöschung der Hg-Resonanz-Fluoreszenz durch H_2 weiß man, daß Hg' mit H_2 auf einen sehr großen Querschnitt reagiert. Der schwach endotherme Vorgang 2 erfolgt nach E. Gaviola[2]) etwa bei jedem 10^4-Stoß; da jeder 70te Stoß die nötige Energie von 0,1 V besitzt (nach der Maxwellschen

[1]) E. Gaviola und R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 1191 (1928).
[2]) E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 1167 (1928).

Digitized by Google

Verteilung), so darf man folgern, daß diese Reaktion nur über gewöhnlichen gaskinetischen Stoßquerschnitt erfolgt: Unsere Hypothese führt also zur Erwartung, daß mit H_2 stark, mit H_2O schwach rotierende Moleküle entstehen sollten.

In den beobachteten Banden erkennen wir allerdings den Rotationszustand des Moleküls nicht unmittelbar, sondern erst nach weiterer Anregung; diese muß offenbar durch Stöße mit metastabilen Hg-Atomen (sensibilisierte Fluoreszenz) erfolgen, und vor dem anregenden Stoß wird das HgH noch eine Reihe von Stößen mit H_2O- oder N_2-Molekülen erleben. Andere Ergebnisse über die Änderung der Rotationszustände lassen es aber plausibel erscheinen, daß die Rot.-Energie des HgH wenigstens zum großen Teil diese Stöße überlebt; und auch bei der Anregung durch einen Stoß zweiter Art mit Hg′ ist eine starke Änderung des Rot.-Zustandes nicht zu erwarten — wenn diese Anregung, wie man in unserem Falle nach der Intensität der HgH-Banden annehmen muß, unter Energie-Resonanz erfolgt.

Beispiel der Cyan-Banden (CN).

Ein weiteres Beispiel für die gleiche Gesetzmäßigkeit dürfte in der verschiedenen Anregung der Cyan-Banden zu finden sein, die von G. Herzberg[1]) beschrieben wird. Auch hier erscheinen bei verschiedenen Erregungsbedingungen verschiedene Bereiche der Rotationsquanten im Emissionslicht. Wir möchten glauben, daß mit den Erregungsbedingungen die Entstehungsarten des unangeregten CN variiert werden, und daß dieses in verschiedenen Rotationszuständen je nach der Erzeugungsreaktion gebildet wird. Weiterhin wird das CN durch Elektronenstoß angeregt, ohne daß hierbei die Rotationsquantenzahl sich wesentlich ändert, und die Emission erlaubt somit Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Reaktionen.

[1]) E. Herzberg, Ztschr. f. Physik **52**, 815 (1928).

Die Anregung von $(CN)_2$ in einer schwachen elektrodenlosen Ringentladung nach Herzberg (oder in Krypton[1])) ergibt die Cyanbanden in ausgeprägt kleinen Rotationen; es ist anzunehmen, daß $(CN)_2$ durch Elektronenstoß zerlegt wird, und zwar vornehmlich in CN und CN′, und daß bei diesem Prozeß nur eine geringe Rotation des entstehenden CN′ auftritt. Wird das gebildete CN durch Elekronenstoß wieder angeregt, so resultiert weiterhin schwach rotierendes CN′.

Ganz anders erscheinen die Banden, wenn eine starke Ringentladung auf ein Gemenge von $CO + N_2$ einwirkt; dann liegt das Intensitätsmaximum bei höheren Rotationen, nahe der Kante der Cyanbanden ($j \sim 20$). Ebenso erscheinen bei der Anregung mittels aktiven Stickstoffs besonders die Kanten der Cyanbanden[2]).

Die Entstehung von Cyan aus CO und N_2 möchten wir der Reaktion

$$CO + N = CN + O + \text{ca. } 0{,}3 \text{ Volt}$$

zuschreiben. Diese Reaktion ist mit ca. 0,3 Volt exotherm, wenn metastabile N-Atome im ^2D-Zustand (2,37 Volt) mitwirken. Die Dissoziationswärme des CN beträgt 8,1 Volt[3]), und für CO sind nach den Überlegungen G. Herzbergs über die Sauerstoffdissoziation[4]) nur noch ca. 10,2 Volt einzusetzen. Die Unsicherheit der einzelnen Zahlen ist groß genug, daß die entstehende Rotationsenergie mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 0,1 Volt als befriedigende Übereinstimmung mit unseren Überlegungen anzusehen ist. Nach einer weiteren Anregung durch Elektronenstoß sind diese Rotationen in den Emissionsbanden beobachtbar, da Elektronenstoß den Drehimpuls nur unwesentlich verändert.

[1]) O. Otsuka, Ztschr. f. Physik **38**, 786 (1926).
[2]) G. Herzberg, Ztschr. f. Physik **49**, 512 (1928).
[3]) W. Heitler u. G. Herzberg, Ztschr. f. Physik **53**, 52 (1929).
[4]) G. Herzberg, Ztschr. f. physikal. Chem. B **3**, 123 (1929).

DISKUSSION.

Herr Dr. Frankenburger-Ludwigshafen: 1. Ist die Bildungswärme des Quecksilberhydrids aus der Analyse der Bandenspektren gewonnen?

2. Ist stets die Schaffung von HgH + H als Primärprozeß anzunehmen oder auch die zweier freier H-Atome?

Antwort des Vortragenden: Der Wert der Bildungswärme von 0,369 V aus der Bandenanalyse von Hulthen ist sehr genau, da die Konvergenz schon beim 5. Schwingungsquant erreicht ist.

Die Bildung des HgH aus Hg und einem H-Atom, das dem Zerlegungsvorgang $H_2 \rightarrow H + H$ entstammt, ist sehr benachteiligt gegenüber der Reaktion $Hg' + H_2 = HgH + H$, da erst wieder ein Dreierstoß notwendig ist.

Herr Walden-Rostock: Zu der Bildungsannahme von HgH als Zwischenprodukt möchte ich die Frage stellen, ob jenes Hydrid nicht bei tieferen Temperaturen existenzfähig ist und in dem System angereichert werden könnte, bzw. als eine salzartige Verbindung in dem Quecksilber gelöst sein müßte?

Antwort des Vortragenden: Das Quecksilberhydrid hat eine (spektroskopisch bestimmte) Bildungswärme von nur 0,37 V (8,5 kcal). Es ist sicherlich keine salzartige Verbindung; wahrscheinlich beruht die Bindung im HgH im unangeregten Zustand nur auf Polarisationskräften. Die Zersetzung $2\,HgH = H_2 + 2\,Hg$ müßte etwa 80 kcal. liefern; die Möglichkeit, festes HgH anzureichern, ist daher unseres Erachtens kaum vorhanden. Neuerdings hat Dziedzicki (C. r. des séances de la societé polonaise de physique **3**, 207 [1928]) behauptet, eine Anreicherung des HgH bei Bogenentladungen im Hg/H_2-Gemisch nachgewiesen zu haben; als Beweis führt er aber neben dem Auftreten der HgH-Banden nur die Abnahme des H_2-Druckes an, die man auch anders erklären könnte.

Digitized by Google

Herr J. Traube-Berlin-Charlottenburg:

ÜBER DIE STABILITÄT DES SUBMIKRONS. KRISTALLÖSUNG UND KRISTALLBILDUNG.

Es handelt sich um eine Fortsetzung der von J. Traube und W. von Behren in der Ztschr. physikal. Chem. **138**, 85 (1928) und Koll. Ztschr. **47**, 45 (1929) veröffentlichten Arbeiten.

J. Traube und P. Klein hatten vor mehreren Jahren[1]) gezeigt, daß in konzentrierteren wäßrigen Lösungen von Stoffen beschränkter Löslichkeit (Amylalkohol, Oktylalkohol, Caprylsäure usw.) ein Gleichgewicht sich herausbildet zwischen molekulardispers gelösten Teilchen und Submikronen, das um so mehr zugunsten der Submikronen sich verschiebt, je konzentrierter die Lösung ist und je unlöslicher der betreffende Stoff im Wasser ist. Bei sehr geringer Löslichkeit (Benzol in Wasser usw.) sind fast nur oder nur Submikronen gelöst, ebenso in wäßrigen Lösungen von Silberchlorid, Bariumsulfat, Calciumsulfat usw. Je geringer die Haftintensität des gelösten Stoffes am Wasser ist, um so mehr neigt derselbe zur Submikronenbildung. Man hat zwei Löslichkeiten zu unterscheiden; die kolloid-disperse und die molekular-disperse Löslichkeit.

Jene Untersuchungen von Traube und Klein zeigten, daß allgemein Ultramikronen unter Umständen wesentlich stabiler sein konnten als diejenigen Forscher bisher annahmen, die glaubten, daß Lösungen lyophober Sole überhaupt keine Stabilität besitzen.

Traube und von Behren zeigten alsdann[2]), daß, wenn man Stoffe, wie beispielsweise Chloroform, mit Hilfe geringer Mengen von beispielsweise Saponin unter Wasser emulgierte, unter dem Ultramikroskop größere Chloroformtropfen sich kreisrund oder auch hexagonal aneinanderreihten und die Zwischenräume waren besetzt von Tausenden mikroskopischer und ultramikroskopischer Tröpfchen, die lebhafteste Brownsche Bewegungen ausführten. Tropfen von mittlerer Größe fehlten. Diese wie ähnliche, namentlich biologische Beobachtungen, sprachen dafür, daß der Zerfall größerer Tropfen in molekulare Teilchen vielfach über das Submikron hinweggeht, dem eine besondere Stabilität zukommt.

Ganz besonders bemerkenswert erschienen aber nach dieser Richtung gewisse Versuche über die Auflösung und Bildung von Kristallen, die von Klein und namentlich alsdann von von Behren ausgeführt wurden.

Klein fand, daß bei der ultramikroskopischen Auflösung von Kaliumbichromat und einigen anderen Salzen bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln sich Submikronen mit lebhafter Brownscher Bewegung von den Kristallen loslösten. Etliche hervorragende Fachgenossen, mit denen J. Traube über diese Beobachtungen sprach, meinten, daß es sich lediglich um Unreinheiten handele. Die nicht sehr zahlreichen Beobachtungen wurden daher nicht veröffentlicht, bis die auf Traubes Veranlassung ausgeführten zahlreichen Versuche von von Behren jeden Zweifel zerstreuten und zeigten, daß ganz allgemein die Kristalle sich aus ultramikroskopischen Bausteinen aufbauen, die man sichtbar machen kann bei der ultramikroskopischen Auflösung der Kristalle in verschiedenen Lösungsmitteln, wenn man namentlich bei leicht löslichen Stoffen gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet und von denen ausgehend, man die Kristalle aufbauen kann durch Kristallisation aus übersättigten Lösungen oder durch chemische Reaktion.

Bei Beginn dieser neueren Untersuchungen war die zur Zeit mit Recht viel besprochene Theorie von Smekal, J. Traube und von Behren unbekannt; ihre Versuche führten indessen zu einer Bestätigung dieser Theorie. Die Gitterblöcke Smekals waren nichts anderes als die von Traube und von von Behren ultramikroskopisch beobachteten Submikronen[1]). Es konnte an zahlreichen Beispielen gezeigt werden, wie an den „Lockerstellen" der Kristalle dieselben zuerst zerfielen, wie sich perlenkettenartige Gebilde loslösten, wie diese Ketten sich krümmten und in Einzelsubmikronen zerfielen, die je nach ihrer Löslichkeit entweder unbegrenzte Zeiten stabil blieben und sich mehr oder weniger schnell auflösten. Durch Zusatz von Gelatine usw. konnte die Lösungsgeschwindigkeit verringert werden, ohne daß die Gelatine an der Kristallbildung teilnahm.

Bei der Bildung von Kristallen konnte man beobachten, wie zunächst zahlreiche Submikronen sich bildeten, die sich kettenförmig aneinanderlagerten und die Ketten gruppierten sich dann allmählich zu Kristallen, bei denen man mehr oder weniger zahlreiche Störungsstellen beobachten konnte. Zwischen dem Aufbau von Stoffen wie Cellulose, Kautschuk usw. und dem hier beschriebenen Kristallaufbau scheint kein Unterschied zu sein. Auch beim Aufbau der Cellulose spielen Elementarteilchen von kolloider Größenordnung offenbar eine ausschlaggebende Rolle.

Die mannigfachen Beobachtungen wurden photographisch und vereinzelt auch kinematographisch aufgenommen, letzteres unter freundlicher Mithilfe von Professor Siedentopf in Jena und diese Bilder sollen veröffentlicht werden in einer weiteren Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

[1]) Traube und Klein, Koll. Ztschr. **29**, 236 (1921).
[2]) l. c.

[1]) In der Diskussion bemerkte allerdings Prof. Smekal, seine „Gitterblöcke" seien kleiner als die hier beobachteten ultramikroskopischen Bausteine.

Digitized by Google

DISKUSSION.

Herr Smekal-Halle a. d. S.: Ich möchte den verehrten Herrn Vortragenden zu seinen schönen Bildern aufrichtigst beglückwünschen, darf aber doch nicht verschweigen, daß ich die von ihm angenommenen Beziehungen zur Theorie der Realkristalle nicht für so nahe halte, als sie geschildert wurden. Um Folgerungen dieser Theorie belegen oder prüfen zu können, muß man von den reinsten, vollkommenst gewachsenen Einkristallen ausgehen. Tut man das nicht, dann sind natürlich auch immer Störungsstellen des regelmäßigen Kristallbaues von trivialer Herkunft vorhanden, deren Mitwirkung keine eindeutigen Folgerungen mehr zuläßt. Die vom Herrn Vortragenden illustrierte Art der Kristallbildung aus sehr zahlreichen Einzelkeimen begünstigt in ganz außerordentlichem Maße die Bildung trivialer Störungsstellen, und es bleibt überhaupt offen, ob die entstandenen Makrokristalle als Einkristalle angesehen werden dürfen. Bei der grundsätzlich viel bedeutsameren Entstehung von Makrokristallen aus einem einzigen, sich dauernd vergrößernden Keim treten viel weniger Störungsstellen auf; der Keim durchläuft alle Größenstadien ohne besondere Auszeichnung einer bestimmten Größenordnung, so daß die von Herrn Traube hervorgehobene Größenordnung hier sicherlich keine so bevorzugte Rolle spielt.

Ähnliche Bedenken richten sich gegen die Deutung der gezeigten Versuche über Kristallösung. Die Einkristallnatur des Ausgangsmaterials würde einer besonderen Sicherstellung bedürfen, um die Mitwirkung trivialer Störungsstellen nach Möglichkeit auszuschließen. Daß dies hier nicht der Fall gewesen sein dürfte, ist aus der von Herrn Traube angegebenen Größe der bei der Auflösung beobachteten Ultramikronen wahrscheinlich. Die „Gitterblöcke" der bisher untersuchten Realkristalle ergaben sich auf etwa einem Dutzend verschiedener Wege zu rund zehntausend Molekularbausteinen; solche Teilchen sind ultramikroskopisch im allgemeinen noch nicht sichtbar. Herrn Traubes Teilchen sind also merklich größer, und daher kann hier keine Dispergierung von Realkristallen in „Gitterblöcke" vorliegen.

Immerhin kann ich auf Grund von Versuchen mit Herrn F. Quittner-Wien die von dem Herrn Vortragenden zugrunde gelegte Ansicht einer Mitwirkung der im Kristallinneren befindlichen Lockerstellen beim Lösungsvorgang bestätigen, und zwar unter eindeutigen Versuchsbedingungen. Wir haben natürliche oder Steinsalz-Einkristalle zuerst elektrolytisch gereinigt und ihr stationäres Endleitvermögen gemessen, dann die Kristalle einige Minuten beanspruchungsfrei bewässert und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Abwesenheit merklicher Oberflächenleitung bewies, daß die Trocknung oberflächlich vollständig war, trotzdem eine recht bedeutende Leitfähigkeitssteigerung gefunden wurde. Nachdem das Leitvermögen bei den in Betracht kommenden Temperaturen ausschließlich von Lockerstellen der Kristalle herrührt, muß das Lösungsmittel tatsächlich in die Lockerstellen des Kristallinneren vordringen können und so dem makroskopisch-oberflächlichen Lösungsvorgang ganz bedeutend voraneilen, wie es Herr Traube angenommen hat.

Zusammenfassend glaube ich sagen zu dürfen, daß wir in den Versuchen des Herrn Vortragenden jedenfalls eine höchst lehrreiche makroskopische bzw. ultramikroskopische Vergröberung von Vorgängen vor uns haben, deren Beziehungen zum Lockerbau der Realkristalle sonst im allgemeinen nicht direkt wahrnehmbar sind.

Antwort des Vortragenden:

Herr Smekal ist der Ansicht, daß die Bausteine, aus denen er seine Kristalle aufbaut, kleiner sind als die submikronischen Bausteine, aus denen der Vortragende die Kristalle entstehen läßt. Er nimmt an, daß die primären amikronischen Teilchen zu kolloiden Sekundärgebilden zusammentreten, die, wie der Vortragende gezeigt hat, dann zu perlenkettenartigen Gebilden zusammentreten und schließlich zu Kristallen. In früheren Arbeiten hatte Herr Smekal immer von Teilchen kolloider Größenordnung gesprochen.

Auch wenn Herrn Smekals jetzige Auffassung richtig ist, zeigen meine Versuche, daß die Kristalle aus kolloiden Bausteinen sich aufbauen, die unter Wirkung von Oberflächenkräften aus kleinen Primärteilchen sich gebildet haben würden.

Herr H. Reinhold-Halle a. S.:

ÜBER THERMOLYSE FESTER STOFFE (LUDWIG-SORET-PHÄNOMEN).

Wird eine homogene wäßrige Lösung unter den Einfluß eines Temperaturgefälles gebracht, so findet eine Wanderung des gelösten Stoffes in Richtung des Wärmestromes statt, bis ein von der Temperaturdifferenz und der Gesamtkonzentration abhängiger Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Diese Erscheinung, bekannt als Ludwig-Soret-Phänomen, ist wiederholt systematisch untersucht worden. Auf Veranlassung Tammanns[1]) wurden thermolytische Untersuchungen auch an festen Stoffen durchgeführt, durch die die Existenz des Effektes für oxydhaltige Gläser und organische Mischkristalle mit geringer innerer Diffusion nachgewiesen werden konnte.

Ausgehend von thermoelektrischen[2]) Untersuchungen an festen Salzen habe ich damit begonnen, die thermolytische Ionenwanderung in Mischkristallen mit hoher Ionenbeweglichkeit und die dabei sich einstellenden thermolytischen Gleichgewichte zu studieren. Als Versuchsmaterial sind die Mischkristalle der Jodide, Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers ihrer hohen inneren Diffusion wegen besonders geeignet. Bei nicht zu tiefen Temperaturen genügen wenige Tage, um den Endzustand herbeizuführen.

Zur Bestimmung der zu beobachtenden Konzentrationsänderungen wurde das Wägeverfahren benutzt, das von Tubandt und Mitarbeitern zur Untersuchung zahlreicher anderer Erscheinungen an festen Salzen [Stromüberführung, Diffusion, chemische Gleichgewichte usw.] angewendet worden ist. Tabelle 1 zeigt die Durchführung eines Versuches mit (CuJ, AgJ)-Mischkristallen, die in Form von gepreßten Zylindern (Gesamthöhe ca. 3 cm) in zwei kleinen elektrischen Öfen in der Weise erhitzt wurden, daß an den Enden eine Temperaturdifferenz von etwa 100° sich einstellte. Nach einer Versuchsdauer von etwa 8 Tagen haben sämtliche Mischkristallzylinder eine Gewichtsänderung erfahren, eine Gewichtszunahme am heißen Ende, eine Gewichtsabnahme am kalten Ende der Mischkristallsäule. Wiederholt man den Versuch am

[1]) Wessel, Ztschr. physikal. Chem. 87, 215 (1914).
[2]) Reinhold, Ztschr. anorgan. Chem 171, 181 (1928).

Digitized by Google

Tabelle 1.

(CuJ-AgJ)-Mischkristalle, 60 Mol-% AgJ.

Temp. °C	Versuch 2 (Tabelle 2)	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Konzentration Gramm	Konzentration Mol-% AgJ	Konzentrationsänderung
300°	(AgJ-CuJ) Cyl 1.	2,1112	2,1832	+ 0,0720	1,7517 AgJ 0,4315 CuJ	76,70	+ 16,70
	„ „ 2.	2,1400	2,1619	+ 0,0219	1,5049 AgJ 0,6570 CuJ	65,02	+ 5,02
Uwp. $\alpha \rightarrow \gamma$ 270°	„ „ 3.	2,1130	2,1290	+ 0,0160	1,4561 AgJ 0,6729 CuJ	63,71	+ 3,71
	„ „ 4.	2,1288	2,1242	— 0,0046	1,3572 AgJ 0,7670 CuJ	58,94	— 1,06
	„ „ 5.	2,1458	2,1236	— 0,0222	1,2750 AgJ 0,8486 CuJ	54,93	— 5,07
	„ „ 6.	2,1490	2,1202	— 0,0288	1,2421 AgJ 0,8781 CuJ	53,43	— 6,57
210°	„ „ 7.	2,0380	1,9829	— 0,0551	1,0307 CuJ 0,9522 CuJ	46,75	— 13,25

gleichen Material mit vertauschten Temperaturen[1]), so erfahren die Zylinder statt einer Zunahme im ersten Versuch eine Abnahme und umgekehrt. Erhitzt man anschließend wieder isotherm, so stellen sich die ursprünglichen Gewichte der homogenen Mischkristalle wieder ein. — Gewichtszunahme bedeutet einen Ersatz von Cu-Ionen durch Silberionen, Gewichtsabnahme ist durch den umgekehrten Vorgang veranlaßt. Es sind also während des Erhitzens Cu-Ionen mit dem Temperaturgefälle, Silberionen gegen das Temperaturgefälle gewandert, so daß die Thermolyse zu einer Anreicherung von Jodsilber am heißen Ende, von Kupferjodür am kalten Ende des Systems führt.

Da der Ionenaustausch zwischen den einzelnen Zylindern nach äquivalenten Mengenverhältnissen erfolgt, so kann man die thermolytischen Effekte bzw. die Konzentrationsänderung aus der Gewichtsänderung der Zylinder quantitativ berechnen[1]). Kennt man ferner die ursprüngliche Konzentration der homogenen Mischkristalle, so erhält man schließlich auch die thermolytische Gleichgewichtskonzentration jedes einzelnen Zylinders mit großer Genauigkeit, ohne daß eine die Zylinder zerstörende Analyse erforderlich ist.

Die beobachteten Konzentrationsunterschiede erreichen z. T. ganz erhebliche Beträge, im angeführten Versuch bei einer Temperaturdifferenz von nur 90° rund 30 Mol-%, wobei sich die Konzentration von Zylinder zu Zylinder nahezu gleichförmig ändert. Geht man zu anderen Temperaturen über, so ändert sich das Bild. In Tabelle 2 ist unter Versuch 1 das Ergebnis eines Versuches mit Mischkristallen der gleichen Konzentration von 60 Mol-% AgJ angeführt, der sogar mit etwas

[1]) Vgl. Reinhold, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 141 137 (1929).

[1]) Vgl. Tubandt, Reinhold, Jost, Ztschr. anorgan. Chem. 177, 253 (1928); Tubandt u. Reinhold, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. 140 291 (1929).

Tabelle 2.

[CuJ, AgJ]-Mischkristalle.

Versuch 1 60 Mol-% AgJ		Versuch 2 60 Mol-% AgJ		Versuch 3 75 Mol-% AgJ		Versuch 4 ca. 80 Mol-% AgJ		Versuch 5 ca 85 Mol-% AgJ	
Temp. °C	Konzentration Mol-% AgJ	Temp. °C	Konzentration Mol-% AgJ	Temp. °C	Konzentration Mol-% AgJ	Temp. °C	Konzentration Mol-% AgJ	Temp. °C	Konzentration Mol-% AgJ
375	64,10	300°	76,70	325°	79,07	430°	81,90	410	85,80
	63,93		65,02		79,39		—	Uwp. $\alpha \rightleftarrows \gamma$	—
Uwp. $\alpha \rightleftarrows \gamma$	63,70	Uwp. $\alpha \rightleftarrows \gamma$	63,71	Uwp $\alpha \rightleftarrows \gamma$	79,30	Uwp. $\alpha \rightleftarrows \gamma$	81,50	ca. 225°	—
280°	63,86	ca. 270°	58,94	ca. 260°	72,61	ca. 245°	—	235	85,17
	57,98		54,93	210°	62,82	290°	80,91		
260	53,54		53,43						
		210°	46,75						
$t_1 - t_2 = 115°$		$= 90°$		$= 115°$		$= 140°$		$= 180°$	
$C_1 - C_2 = 10{,}56$ Mol-%		$= 29{,}95$ Mol-%		$= 16{,}25$ Mol-%		$= 1$ Mol-%		$= 0{,}63$ Mol-%	
Versuchsdauer 4 Tage		Versuchsdauer 8 Tage		Versuchsdauer 4 Tage		Versuchsdauer 2 Tage		Versuchsdauer 4 Tage	

Digitized by Google

größerer Temperaturdifferenz (115° statt 90° bei Versuch 2) durchgeführt wurde, nur mit dem Unterschied, daß die Temperaturen selbst 50° bzw. 75° höher waren als bei Versuch 2. Trotz größerer Temperaturdifferenz ist der thermolytische Effekt kleiner (10 Mol-%₀ statt 30 Mol-%₀) und es zeigt sich, daß ein gleichförmiger Konzentrationsabfall nur noch auf der kälteren Seite des Systems vorhanden ist. Die vier heißeren Zylinder haben trotz des auch hier vorhandenen Temperaturgefälles fast die gleiche Konzentration. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Versuch 3. Geht man zu noch höheren Temperaturen über (Versuch 4 und 5, Tabelle 2), so findet man auch bei größerer Temperaturdifferenz überhaupt keine nennenswerten Effekte mehr. — Aus diesen Versuchen folgt, daß das thermolytische Gleichgewicht keine eindeutige Funktion der Temperatur-Differenz ist, sondern wesentlich von der Lage des Temperaturgebietes, in dem das Temperaturgefälle erzeugt wird, abhängig ist.

Dieses verschiedenartige Verhalten der Mischkristalle in verschiedenen Temperaturgebieten bei gleicher Temperaturdifferenz wird verständlich bei Betrachtung beistehender Figur 1, die die 5 Versuche im Rahmen des thermischen Zustandsdiagramms graphisch darstellt[1]). Man erkennt, daß Thermolyse nicht oder nur in ganz engen Grenzen stattfindet, wenn das ganze System sich im Gebiet der Hochtemperaturmodifikation befindet (Versuch 4 und 5). Befinden sich Teile des Systems unterhalb der Umwandlungslinie, im Umwandlungsgebiet oder im Gebiet der γ-Mischkristalle, so treten Konzentrationsänderungen in dem Maße um so stärker auf, je mehr das Mengenverhältnis der α- und γ-Mischkristalle zugunsten der letzteren verschoben ist.

Mit dieser Feststellung ergibt sich zugleich die Möglichkeit einer zwanglosen Erklärung des Effektes: Die Bestimmung der Überführungszahlen der (CuJ, AgJ)-Mischkristalle durch Tubandt und Rindtorff hat ergeben, daß die relative Ionenbeweglichkeit der Cu- und Ag-Ionen im Gebiet der α-Modifikation von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Geht man dagegen bei konstanter Konzentration in das Temperaturgebiet der γ-Mischkristalle über, so findet man eine merkliche Änderung der Überführungszahlen zugunsten der Silberionen. In Figur 2 sind die Überführungszahlen als Funktion der Konzentration bei zwei Temperaturen dargestellt. Die 208° Isotherme ist bis etwa 10 Mol-%₀ CuJ mit der 410°-Isotherme identisch, da in diesem Konzentrationsbereich bei beiden Temperaturen α-Mischkristalle vorhanden sind.

[1]) Gemessen sind die Temperaturen an den Enden der einzelnen Systeme; die zu den dazwischen liegenden Konzentrationen gehörigen Temperaturen sind unter der Annahme eines gleichförmigen Temperaturabfalls graphisch interpoliert. Die ursprüngliche Konzentration ist durch Pfeile angedeutet.

Zustandsdiagramm nach Quercigh.

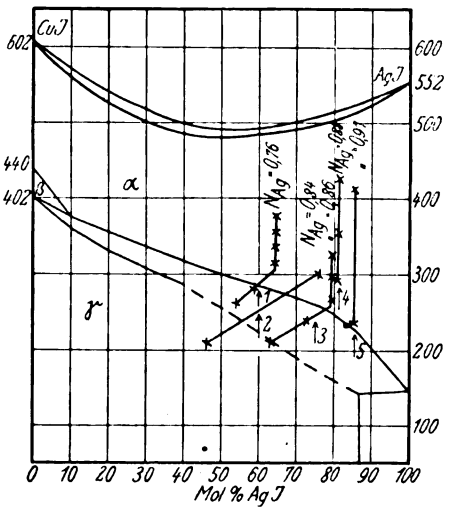
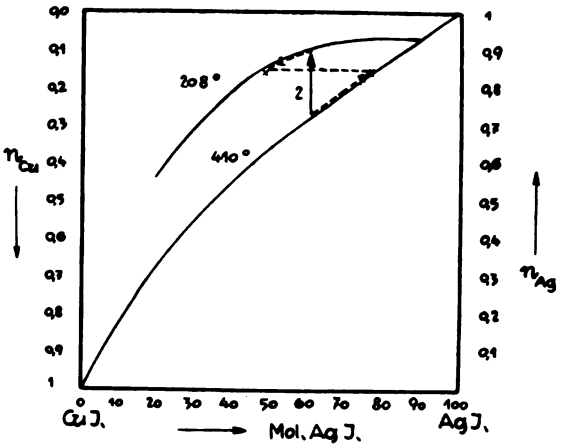


Fig. 1.



Überführungszahlen in (CuJ, AgJ)-Mischkristallen [Tubandt und Rindtorff].
Fig. 2.

Ungefähr bei 10 Mol-%₀ wird die Umwandlungslinie (s. Fig. 1) von der 208°-Isotherme erreicht und biegt dann scharf von der 410°-Isotherme ab. Betrachten wir nun z. B. ein Mischkristallsystem von 60 Mol-%₀ AgJ bei den Temperaturen zwischen 208° und 410° — das sind annähernd die Versuchsbedingungen des Versuchs 2 — dann stellt der ausgezogene Pfeil (Fig. 2) die Überführungszahlen der verschieden temperierten Teile gleicher Konzentration des Systems dar. Unter dem Einfluß des Temperaturgefälles ändert sich nun die Konzentration des auf 410° befindlichen Systemteils in Richtung des gestrichelten Pfeiles, die Konzentration der Silberionen und damit ihre Überführungszahl nimmt zu. Gleichzeitig ändert sich Konzentration und Überführungszahl der Silberionen im kälteren Systemteil in umgekehrter Richtung. Durch beide Vorgänge gleichen sich die an den Enden des Systems ursprünglich um etwa 20%₀ verschiedenen Überführungszahlen allmählich an

Digitized by Google

und der Vorgang kommt zum Stillstand, wenn im ganzen System bei allen Temperaturen Mischkristalle gleicher Überführungszahlen vorhanden sind, deren wechselnde Konzentration durch die gestrichelte wagerechte Verbindungslinie der beiden Isothermen angegeben wird. Als maximale Konzentrationsdifferenz findet man aus dem Diagramm in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Versuch 2 ca. 30 Mol-%[1]).

Die Bedingung für das thermolytische Gleichgewicht von Mischkristallen läßt sich nunmehr folgendermaßen formulieren: Ein heterotherm erhitztes Mischkristallsystem befindet sich im thermolytischen Gleichgewicht, wenn die durch ein elektrisches Feld bewirkte Ionenwanderung nach beliebiger Richtung, wie bei isotherm erhitzten homogenen Mischkristallen, keine Konzentrationsänderung hervorrufen würde. Die Konzentrations-Temperatur-Kurven (Fig. 1) eines im Gleichgewicht befindlichen Systems stellen also zugleich Kurven gleicher Überführungszahl dar.

Temperaturdifferenz wesentlich stärkere Effekte, bei Temperaturen zwischen etwa 160° und 270° z. B. einen maximalen Konzentrationsunterschied von ca. 15 Mol-%.

Von den Jodid- und Sulfid-Mischkristallen unterscheiden sich die (CuBr, AgBr)-Mischkristalle in ihrem thermolytischen Verhalten insofern, als man bei ihnen in gleicher Phase, also auch wenn im angewandten Temperaturgebiet keine Änderung der Kristallstruktur erfolgt, verhältnismäßig große Konzentrationsänderungen antrifft, im angeführten Beispiel (Tabelle 4) zwischen 200° und 300° ca. 10 Mol-%.

Tabelle 4.

CuBr-AgBr-Mischkristalle, 20 Mol-% CuBr.

Temp.	200	–	–	300°
Mol-% CuBr	15,05	20,30	22,65	24,26

Wichtiger noch ist die Umkehr der thermolytischen Ionenwanderung: Im Gegensatz zu den Jodid- und Sulfidmischkristallen wandern hier die Silber-

Tabelle 3.

(Cu_2S-Ag_2S)-Mischkristalle, 50 Mol-%.

Temp. °C		Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Gewichtsänderung	Konzentration Gramm	Konzentration Mol-% Ag_2S	Konzentrationsänderung
340°	(Ag_2S,Cu_2S) Cyl 1.	2,5876	2,6054	+ 0,0178	1,6254 Ag_2S 0,9800 Cu_2S	51,58	+ 1,58
	„ „ 2.	2,5072	2,5172	+ 0,0100	1,5544 Ag_2S 0,9626 Cu_2S	51,49	+ 1,49
	„ „ 3.	2,3284	2,3362	+ 0,0078	1,4396 Ag_2S 0,8966 Cu_2S	50,77	+ 0,77
	„ „ 4.	2,5016	2,5060	+ 0,0044	1,5355 Ag_2S 0,9705 Cu_2S	50,40	+ 0,40
	„ „ 5.	2,6212	2,6042	– 0,0170	1,5485 Ag_2S 1,0557 Cu_2S	48,51	– 1,49
210°	„ „ 6.	2,5144	2,4914	– 0,0230	1,4667 Ag_2S 1,0247 Cu_2S	47,90	– 2,10

Bei den Sulfidmischkristallen des Kupfers und Silbers sind die Verhältnisse ganz ähnlich. In der Hochtemperaturmodifikation bewirkt bei Mischkristallen von 50 Mol-% eine Temperaturdifferenz von ca. 130° eine maximale Konzentrationsdifferenz von 3 bis 4 Mol-% (Tabelle 3). Die Silberionen wandern, wie bei den Jodiden, zur höheren Temperatur. Befindet sich dagegen der kältere Teil des Systems unterhalb der allerdings nicht genau bekannten Umwandlungslinie (die Umwandlungstemperatur des Ag_2S ist 179°, die des Cu_2S 90°) so erhält man auch hier bei ungefähr gleicher Ionen zur kalten, die Kupferionen zur heißen Temperatur. Da Überführungszahlen der Mischkristalle noch nicht bekannt sind, kann eine Prüfung der an den Jodiden erprobten Gleichgewichtsbedingung hier ebensowenig durchgeführt werden wie bei den Sulfiden, deren Überführungszahlen nur vereinzelt von Tubandt und Haedicke bestimmt worden sind.

Nur kurz kann auf Beziehungen anderer Art hingewiesen werden, durch die die Richtung der thermolytischen Ionenwanderung in den drei untersuchten Mischkristallsystemen bestimmt[1]) ist: durch thermoelektrische Messungen[2]) ist festgestellt

[1]) Daß die höhere Temperatur bei Versuch 2 um mehr als 100° unter der Temperatur liegt, bei der die Überführungszahlen bestimmt wurden (410°), beeinträchtigt das quantitative Ergebnis nicht, da wie erwähnt, die Änderung sowohl der Überführungszahlen, als auch der thermolytischen Gleichgewichtskonzentration (s. Fig. 1) beim Übergang von 300° auf 410° kaum merklich ist.

[1]) Vgl. auch Reinhold, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A, Bd. 141 137 (1929).

[2]) Reinhold, Ztschr. anorgan. u. allgemein. Chem. 171 181 (1928). [Anmerkung bei der Korrektur: Während der Tagung wurde ich von Herrn C. Wagner,

Digitized by Google

worden, daß in elektrolytisch leitenden festen Salzen die jeweils beweglichen Kationen unter dem Einfluß des thermoelektrischen Homogeneffektes (Benedickteffekt) mit dem Wärmestrom fließen. In Ketten vom Typus $Ag/Ag\,x/Ag$ und $Cu/Cu\,x/Cu$ wandern also, auch wenn man die an den Berührungsstellen der verschiedenen Leiter wirksamen thermoelektrischen Heterogeneffekte unberücksichtigt läßt, die Kationen in Richtung des Pfeiles ($T_2 > T_1$). Kombiniert man nun je zwei Salze mit gleichem Anion zu einer rein elektrolytischen Thermokette, etwa:

$$T_1\,Ag_2S/Cu_2S\,T_1 \quad \text{und} \quad T_1\,AgBr/CuBr\,T_1 \quad (T_2 > T_1)$$

dann würde bei Kurzschluß eine Kraft, die Differenz der entgegengesetzt gerichteten Homogeneffekte der beiden Salze (obere Pfeile) resultieren, die zu einer Wanderung der Kationen in Richtung der unteren Pfeile führen würde. Bei den Sulfiden und ebenso bei den Jodiden würden die Silberionen zur heißen, die Kupferionen zur kalten Temperatur wandern, bei den Bromiden würde das umgekehrte der Fall sein — genau so, wie es bei der thermolytischen Ionenwanderung in den Mischkristallen tatsächlich gefunden worden ist. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß nach den Untersuchungen von Tubandt und Rindtorff[1]) sowie Tubandt und Geiler sowohl das reine CuJ als auch das reine CuBr in dem betrachteten Temperaturgebiet (100° bis 500°) z. T. gemischte bzw. metallische Leiter sind, der auf die Cu-Ionen entfallende Anteil der homogenen Thermokraft in Wirklichkeit also nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der Homogeneffekt bei metallischen Leitern um Größenordnungen kleiner ist als bei Elektrolyten. Das Studium der zwischen beiden Erscheinungsgruppen zweifellos bestehenden Beziehungen wird weiter dadurch erschwert, daß die thermolytische Ionenwanderung nur bei Mischkristallen, die thermoelektrischen Größen dagegen z. Zt nur bei den reinen Salzen eindeutig bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

Durch die mitgeteilten thermolytischen Untersuchungen werden drei Gruppen von experimentellbeobachteten Tatsachen miteinander verknüpft, nämlich die isotherme elektrische und die thermolytische Ionenwanderung in Mischkristallen und die thermoelektrischen Eigenschaften reiner fester Stoffe.

Halle, Physikalisch-chem. Labor. des Chem. Instituts der Universität.

[1]) Tubandt, Rindtorff u. Jost, Ztschr. anorgan. Chem. **164** 195 (1929).

Jena, darauf aufmerksam gemacht, daß die von mir (l. c.) durchgeführte thermodynamische Behandlung der elektrolytischen Thermoketten nicht korrekt ist. Die von C. Wagner vorgeschlagene Berechnung führt jedoch für die kationtischen Leiter in bezug auf Größenordnung und Richtung des thermoelektrischen Homogeneffektes zum gleichen Ergebnis. Die absoluten Werte dagegen ändern sich.]

DISKUSSION.

Herr Masing-Berlin: Finden die vom Vortragenden festgestellten starken thermolytischen Effekte immer nur im Temperaturgebiet der Umwandlungen im festen Zustande statt?

Antwort des Vortragenden: Starke Effekte treten auch in homogener Phase auf (s. Beispiel der Bromidmischkristalle), offenbar dann, wenn die relative Ionenbeweglichkeit stärker temperaturabhängig ist, als es bei den Jodiden der Fall ist.

Herr R. Fricke-Münster i. W.:

ZUM THERMODYNAMISCHEN VERHALTEN KONZENTRIERTER LÖSUNGEN.

(Nach Versuchen zusammen mit J. Lüke)[1]).

Vor zwei Jahren berichtete ich über Messungen des Wasserdampfdruckes, welche wir an einer größeren Zahl von Lösungen bis in die Gebiete der höchsten erreichbaren Konzentrationen (teilweise auch im übersättigten Gebiet) ausgeführt hatten[2]). Die Messungen wurden nach einem statischen Differentialverfahren ausgeführt mit einer Fehlergrenze von ± 0,01 mm Hg, und zwar die meisten Versuchsreihen bei 0 und 15° oder bei 0 und 10°, so daß wir imstande waren, nach der zuerst von Kirchhoff abgeleiteten Beziehung[1]) $U = RT^2 \frac{\delta \ln \frac{p}{p_0}}{\delta T}$ auch die differentialen Verdünnungswärmen U zu berechnen.

Der Vergleich dieser mit den nach $A = RT \ln \frac{p_0}{p}$ berechneten differentialen Verdünnungsarbeiten A führte zu dem Resultat, daß bei Lösungen mit starken positiven Verdünnungswärmen in sehr konzentrierten Gebieten $U > A$ wird (während in den verdünnteren $A > U$ ist).

[1]) Dissertation J. Lüke, Münster i. W. 1929.

[2]) R. Fricke und L. Havestadt, Ztschr. Elektrochem. **33**, 441 (1927).

[1]) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl. S. 122 (1921).

Digitized by Google

Die Fehlergrenze der Berechnung von U nach Kirchhoff suchten wir auf zwei verschiedene Weisen abzuschätzen: Erstens dadurch, daß wir aus den berechneten differentialen U-Werten graphisch die integralen bestimmten und diese mit direkt kalorimetrisch gemessenen Werten verglichen[1]), und zweitens dadurch, daß wir die den Berechnungen zugrunde liegenden p-Werte auf verschiedene Weisen um die Fehlergrenze von 0,01 mm Hg änderten und U mit den veränderten Werten neu berechneten[2]). Es ergab sich auf beiden Wegen, daß die Unsicherheit der berechneten U-Werte nicht groß genug war, um das Ergebnis, daß U bei den meisten Lösungen mit starken positiven Verdünnungswärmen im konzentrierten Gebiet größer als A wird, in Frage zu stellen.

Wir haben nun weiterhin die Verdünnungswärmen einer Reihe der in Frage kommenden Lösungen direkt calorimetrisch gemessen, einerseits um die früheren Resultate zu verschärfen und weiter zu erhärten, andererseits um die in der Literatur verschiedentlich angezweifelte praktische Verwendbarkeit der Kirchhoffschen Gleichung für die Berechnung der differentialen Verdünnungswärmen[3]) eingehender nachzuprüfen.

Bevor ich aber auf diese Untersuchungen eingehe, möchte ich kurz über einige Dampfdruckmeßreihen berichten, die wir zur Ergänzung des bereits vor zwei Jahren mitgeteilten Materiales ausgeführt haben. Es handelt sich in der Hauptsache um eine Neumessung der auf Seite 444 der früheren Mitteilung als weniger genau bezeichneten Meßreihen an Lösungen des Glycerin, Thoriumnitrat, Ammoniumnitrat und Natriumhydroxyd.

1. Dampfdruckmessungen.

Apparatur und Meßmethodik waren im allgemeinen die gleichen wie früher. Eine Verbesserung bestand darin, daß neben dem in der früheren Figur 1 (S. 441) wiedergegebenen Lösungskölbchen mit Schliffen, Hahn und Glasfeder (*d, l, f, K, i*) ein ähnlich ausgestattetes Kölbchen an den betreffenden horizontalen Ast der Apparatur angeschmolzen war. Dieses Kölbchen enthielt dauernd ein wenig Wasser, so daß die Fixpunkte des Manometers nach jeder Messung bequem kontrolliert werden konnten. Weiter wurden die Temperatureinstellungen der Thermostaten bei 0, 10 und 15° mit einem in $^1/_{100}$ Grade geteilten, von der PTRA geeichten Thermometer nachgeprüft. Die Temperaturen konnten alle auf $< 0{,}005^0 \pm$ konstant gehalten werden. Die absolute Lage der Temperaturen war auf $0{,}01^0 \pm$ genau definiert.

Die neuen Messungsreihen sind in Tab. 1 bis 5 wiedergegeben. In diesen stehen wieder unter „Mole H_2O" die Mole Wasser pro Mol gelösten Stoffes, unter p_0 die Dampfdrucke bei 0°, unter p_{10} resp. p_{15} die Dampfdrucke bei 10 resp. 15°, alle Drucke ausgedrückt in mm Hg von 0° C, unter A_0 die molaren differentialen Verdünnungsarbeiten bei 0°, unter A_{10} resp. A_{15} die molaren differentialen Verdünnungsarbeiten bei 10 resp. 15°, berechnet wie früher, und unter U die für das betr. Temperaturintervall nach der Kirchhoffschen Formel berechneten molaren differentialen Ver-

Tabelle 1.
Thoriumnitrat*).

Mole H_2O	p_{0° mm	p_{15° mm	A_{0° cal	A_{15° cal	$U_{0^\circ-15^\circ}$ cal
16,48	$2{,}69_8$	$7{,}72_4$	287	288	258
18,18	$2{,}88_2$	$8{,}21_0$	251	253	206
20,31	$3{,}08_5$	$8{,}73_8$	214	218	146
22,29	$3{,}26_5$	$9{,}16_5$	183	190	54
24,46	$3{,}40_8$	$9{,}53_3$	160	168	15

*) Präparat von E. Merk mit 0,2 % SO_4, frei von Cer (geprüft mit $NH_3 + H_2O_2$), zur Einstellung der Ausgangslösung wurde Th gewichtsanalytisch bestimmt als ThO_2, NO_3 durch Reduktion zu NH_3 und nachfolgende Titration. Th und NO_3 entsprachen dem stöchiometrischen Verhältnis.

Tabelle 2.
Ammoniumnitrat*).

Mole H_2O	p_{0° mm	p_{10° mm	A_{0° cal	A_{10° cal	$U_{0^\circ-10^\circ}$ cal
3,121	$3{,}38_8$	$6{,}64_9$	163	183	− 376
4,733	$3{,}69_4$	$7{,}29_6$	117	131	− 289
6,248	$3{,}86_4$	$7{,}65_8$	92	104	− 222
15,01	$4{,}31_8$	$8{,}56_1$	32	41	− 201

*) Präparat und Einstellung der Ausgangslösung wie in der früheren Arbeit.

Tabelle 3.
Glycerin*).

Mole H_2O	p_{0° mm	p_{15° mm	A_{0° cal	A_{15° cal	$U_{0^\circ-15^\circ}$ cal
0,101	$0{,}27_5$	$0{,}79_3$	1524	1590	422
0,202	$0{,}56_4$	$1{,}60_0$	1135	1188	[173]
0,472	$1{,}14_4$	$3{,}30_5$	752	774	351
0,769	$1{,}58_0$	$4{,}51_2$	577	596	235
1,001	$1{,}90_7$	$5{,}40_5$	475	492	157
1,250	$2{,}15_2$	$6{,}08_2$	409	425	124
1,572	2.45_5	$6{,}88_9$	338	354	48
1,908	2.70_7	$7{,}58_8$	285	298	38
2.643	$3{,}08_1$	$8{,}62_1$	215	225	19
3.319	3.31_8	$9{,}26_1$	175	185	9

*) Ausgangsmaterial, Aufarbeitung und Prüfung des Präparates wie früher. Konzentrationskontrolle durch Dichtebestimmung im Ostwald-Sprengelschen Pyknometer. (Z. B.: Dichte des 60,66-prozentigen Glycerins theoretisch: 1,1556 bei 20° C [Landolt-Börnstein-Roth I Ergänzungsband (1927), S. 214, Tabelle II, Beobachter Herz]. Praktisch gefunden für eine durch Zusammenwiegen des wasserfreien Präparates und des Wassers hergestellte 60,66 prozentige Lösung: 1,1557.)

[1]) R. Fricke und L. Havestadt l. c. S. 450.
[2]) l. c. S. 452.
[3]) Vgl. die in unserer früheren Mitteilung S. 450 angegebene Literatur. Die Kirchhoffsche Gleichung ist thermodynamisch absolut einwandfrei. Es handelt sich hier nur um die Frage ihrer praktischen Verwertbarkeit, da sie sehr empfindlich gegen Fehler in der Bestimmung von p ist. Vgl. hierzu auch W. Nernst, Theoret. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 123 (1921).

Digitized by Google

Tabelle 4.
Natronlauge*).

Mole H_2O	$p_{0°}$ mm	$p_{15°}$ mm	$A_{0°}$ cal	$A_{15°}$ cal	$U_{0°-15°}$ cal
2,440	$0{,}32_0$	$1{,}13_8$	1442	1382	2516
3,067	$0{,}59_0$	$1{,}95_5$	1111	1074	1781
3,940	$1{,}09_8$	$3{,}39_2$	774	759	1050
4,559	$1{,}50_8$	$4{,}47_4$	590	600	662
5,449	$2{,}02_9$	$5{,}84_5$	441	448	323
6,565	$2{,}57_8$	$7{,}32_0$	313	319	197
7,180	$2{,}82_0$	$7{,}95_9$	263	271	110
8,495	$3{,}19_7$	$8{,}93_5$	195	205	82
9,753	$3{,}43_9$	$9{,}60_5$	155	162	22

*) Präparat und Herstellung der konzentrierten Ausgangslösung wie früher. Na_2CO_3 konnte nicht nachgewiesen werden. Konzentrationsermittlung durch Titration abgewogener Mengen mit 0,1 n HCl und Methylorange als Indikator. (Vorlage großer Mengen, Benutzung besonders sorgfältig eingestellter Säure.) Die vier ersten Lösungen waren bei 0° übersättigt.

Tabelle 5.
Harnstoff*).

Mole H_2O	$p_{0°}$ mm	$p_{10°}$ mm
5,229	$3{,}98_1$	$7{,}91_0$
14,635	$4{,}32_8$	$8{,}66_3$
23,67	$4{,}42_3$	$8{,}87_0$

*) Präparat und Einstellung der Ausgangslösung wie früher.

dünnungswärmen. Unter den Tabellen steht jedesmal die Charakterisierung des verwandten Präparates, sowie die jeweils angewandte Methode der Konzentrationsbestimmung.

Stärkere Abweichungen von den früheren Messungen finden sich vor allem beim Thoriumnitrat, wo die neuen Dampfdrucke sämtlich beträchtlich höher liegen. Die Unterschiede sind so groß, daß sie nicht durch frühere Messungsfehler bei dieser Reihe erklärt werden können. Die Ursache liegt wahrscheinlich an der Verschiedenheit der verwandten Präparate.

Zur Veranschaulichung der Übereinstimmung der Dampfdrucke von Tabelle 2 bis 5 mit den betreffenden bereits früher mitgeteilten Drucken diene Fig. 1. In dieser sind die Dampfdruckwerte von Tabelle 2 bis 5 durch kleine, die dazugehörigen früheren durch größere Kreischen markiert. In Richtung der Abszisse sind die Dampfdrucke in mm Hg, in Richtung der Ordinate die Mole H_2O pro Mol gelösten Stoffes wiedergegeben.

Wie man aus der Figur erkennt, zeigt sich beim Ammonnitrat eine größere Abweichung von den früheren Werten im oberen („verdünnteren") Teil der Kurve bei 0°. Die Ursache hiervon muß vorläufig dahingestellt bleiben. Beim Glycerin sind die Abweichungen gegen früher nicht groß. Bei der Natronlauge ist die Übereinstimmung mit den früheren Werten noch besser.

Die wenigen Messungen an Harnstofflösungen

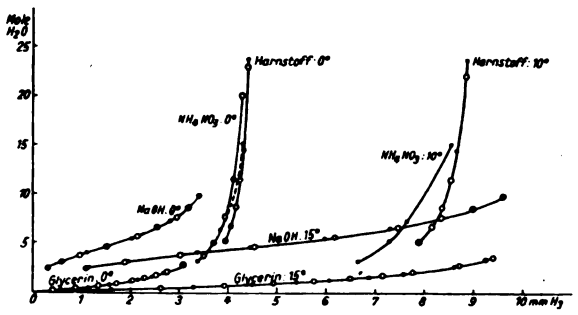


Fig. 1.

(Tabelle 5) sind gemacht, um auch mit einer der guten früheren Beobachtungsreihen vergleichen zu können[1]).

Wie man aus der Figur erkennt, ist die Übereinstimmung mit den früheren Werten hier bis auf den untersten Punkt der Kurve bei 0° eine ganz ausgezeichnete und unterhalb der angegebenen Fehlergrenze von ± 0,01 mm Hg liegende.

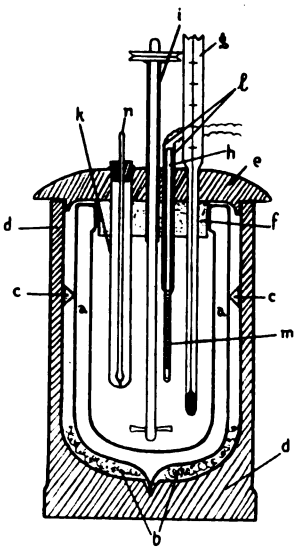


Fig. 2.

2. Direkte Messungen der Verdünnungswärmen.

Apparatur und Versuchsmethodik.

Da die zu messenden Wärmetönungen relativ groß waren, konnten wir auf die Verwendung eines Differentialcalorimeters[2]) verzichten. Wir benutzten infolgedessen die in Fig. 2 wiedergegebene einfache Versuchsanordnung[3]).

In der Figur bedeutet *a* einen versilberten Weinholdbecher aus Jenaer Glas von rund 9,5 cm Innendurchmesser und 15 cm Höhe, welcher durch die Filzunterlage *b* und die spitzen Korkstückchen *c* in dem buchenen Holzgefäß *d* so gehalten wird, daß zwischen Glas- und Holzwand ein 14 mm breiter Luftraum bleibt. Das Holzgefäß ist oben durch einen dicht eingepaßten Holzdeckel *e* verschlossen, an dessen Unterseite ein mit Acetylzellulose überzogener Korkstopfen *f* angekittet ist, der die auf etwa 8,5 cm Durchmesser verjüngte

[1]) Diese Reihe war schon früher in der Weise aufgenommen worden, daß immer nach je zwei Messungen die Fixpunkte des Manometers kontrolliert wurden.

[2]) Vgl. z. B. bei Erich Lange, Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie, Band 19, Heft 6 (1928), S. 50ff.

[3]) Diese ist in vieler Beziehung ähnlich einer von J. Holluta und H. Werner, Ztschr. physikal. Chem. 129, 262 (1927) angegebenen.

Digitized by Google

Öffnung des Weinholdbechers dicht verschließt. Die Verjüngung der Öffnung des Bechers ist, wie man aus der Figur erkennt, dadurch erreicht, daß die Innenwand dort vorgetrieben ist[1]). (Die Vortreibung ist in der Figur zu eckig und etwas zu klein gezeichnet.)

Durch Holzdeckel und Kork sind dicht schließend hindurchgeführt: Das Thermometer *g*, der Heizer *h*, der Rührer *i* und eine Glas-Eprouvette *k*. Letztere war nur so durch die ihr sehr gut angepaßte Öffnung hindurchgesteckt, das Führungsröhrchen des Rührers und der Heizer waren mit Picein festgekittet und das Thermometer mit einem Stück Gummischlauch eingedichtet.

Das Thermometer war in $^1/_{100}$-Grade geteilt und mit einem ebenso geteilten, von der PTRA geeichten sorgfältig verglichen.

Der Rührer *i* war ein sorgfältig zusammengesetzter Glasrührer mit schräg gestellten Flügeln. Er lief sehr leicht und vollkommen geräuschlos, trotzdem stets mit hoher Tourenzahl gerührt wurde. Der Antrieb erfolgte durch einen schön gleichmäßig laufenden Elektromotor.

Die Glas-Eprouvette *k* diente zur Aufnahme der zu verdünnenden Lösung. Zur Einleitung der Reaktion wurde der sehr dünnwandige Boden der Eprouvette vermittels des Glasstabes *n* zerstoßen, der zu diesem Zwecke am unteren Ende eine mit einer kräftigen Spitze bewehrte Verdickung trug[2]). Stets wurde beim Zerstoßen erreicht, daß eine sehr große Öffnung entstand. Meist splitterte der ganze Boden der Eprouvette ab. Die Eprouvette war verschlossen mit einem Gummistopfen, in dessen Bohrung der Glasstab *n* verschieblich war.

Der Heizer *h* bestand im wesentlichen aus einem Glasstab, einer Nickelindrahtwickelung und zwei dicken Kupferdrähten. Die je 2,5 mm dicken Kupferdrähte *l* führten den Heizstrom der aus etwa 0,3 mm dickem Nickelindraht bestehenden Heizspirale *m* zu, die bifilar auf einen Glasstab aufgewickelt war, der gleichzeitig das Gerüst des Heizers bildete. Die genauere Anordnung ist aus der Figur leicht zu erkennen. Kupfer- und Nickelindraht waren aneinander gelötet. Zur Isolierung der Drähte und Lötstellen war der ganze Heizer mit einer feinen Piceinschicht überzogen, die sich gegenüber allen verwandten Lösungen als vollkommen resistent erwies. Da die Wärmekapazität des Heizers sehr klein war, war auch die „Nachheizung" sehr gering und machte sich nie länger als höchstens eine Minute bemerklich. (Vgl. auch das diesbezügliche weiter unten gegebene Zahlenbeispiel.)

Der Widerstand des Heizdrahtes wurde nach jedem Versuch neu gemessen. Zu diesem Zweck war auf dem Arbeitstisch neben dem Calorimeter dauernd eine sorgfältig geeichte und kalibrierte Meßbrückenanordnung aufgebaut, vermittels derer nach einfacher Umschaltung der Widerstand des Heizdrahtes auf $\pm$ 0,04 % genau gemessen werden konnte. Die gefundenen Werte lagen zwischen 7,995 und 8,002 Ohm[1]). Durch besondere Messungen überzeugten wir uns davon, daß der Widerstand des Heizdrahtes während der Aufheizung des Calorimeters nicht meßbar von seinem Widerstand im schwach belasteten Zustand abwich.

Aufgeheizt wurde für die Wasserwertbestimmungen mit einem Strom von 1 bis 1,2 A, den wir unter Vorschaltung eines entsprechenden Widerstandes einer Akkumulatorenbatterie von 20 V und 75 Ah entnahmen.

Zur Festlegung der dem Calorimeter bei der Aufheizung zugeführten Energiemenge gingen wir in folgender Weise vor:

Es wurde jedesmal 8 bis 10 Minuten geheizt und diese Zeit mit einer geeichten Stoppuhr gemessen. Während der Heizzeit wurde die Stromstärke in Abständen von je einer Minute auf einem empfindlichen geeichten Galvanometer von Siemens & Halske (sog. „10 Ohm-Instrument") auf $\pm$ 0,001 A genau abgelesen. Die Stromstärke fiel in der Heizzeit gleichmäßig etwas ab, und zwar durchweg im ganzen um 0,003 A. Für die Berechnungen wurde der Mittelwert verwandt[2]).

Um die durch die Selbstinduktion verursachte Verzögerung des Einsatzes vollen Stromdurchganges durch die Heizspirale nach dem Einschalten möglichst hintanzuhalten, wurde der Strom zuerst in gleicher Stärke durch eine außerhalb des Calorimeters liegende, der Heizspirale an Widerstand gleiche Spirale desselben Nickelindrahtes gesandt und erst von dieser auf die Heizspirale umgeschaltet, so daß die Energie des Öffnungsstromes der außerhalb des Calorimeters liegenden Spirale dem schnellen Aufbau des magnetischen Feldes um die Heizspirale diente. Ebenso wurde am Schluß der Heizzeit der Heizstrom nicht eigentlich aus, sondern nur auf die freiliegende Spule zurückgeschaltet, so daß diese die Energie des Öffnungsstromes der Heizspirale aufnahm.

Die dem Calorimeter elektrisch zugeführte Wärmemenge ergab sich als $i^2 w \tau f$ kleine Calorien, wobei bedeuten: i die Stromstärke in Ampère, w den Widerstand der Heizspirale in Ohm, τ die Heizzeit in Sekunden und f das elektrische Wärmeäquivalent für 1 Joule = 0,2390 cal. Die erhaltene Wärmemenge, dividiert durch die beob-

[1]) Der Becher war auf Bestellung geliefert von der Firma Hanff & Buest, Berlin N 4, Chausseestr. 117.

[2]) Vgl. das ähnliche Vorgehen von J. Holluta und H. Werner l. c. S. 264.

[1]) Es wäre richtiger gewesen, über diese Werte auszumitteln, anstatt den jeweils gefundenen Wert zu verwenden. Doch liegt der durch diese Unterlassung verursachte Fehler beträchtlich unterhalb der Fehlergrenze der Wasserwertbestimmungen überhaupt (vgl. unten).

[2]) Da nicht *i*, sondern i^2 in die Rechnung eingeht (vgl. unten), ist die einfache Ausmittelung nicht korrekt. Doch lag der dadurch begangene Fehler weit unterhalb der Fehlergrenze.

Digitized by Google

achtete Temperaturerhöhung Δt, war der „Wasserwert" des Calorimeters. Die Temperaturerhöhung lag durchweg in der Nähe von 1 Grad.

Die Reproduzierbarkeit der Wasserwertbestimmungen betrug bei den beiden Untersuchungsreihen an Natronlauge (Tab. 6), welche wir zuerst aufnahmen, $\pm 0{,}5\,\%$ bei allen übrigen Untersuchungsreihen $\pm 0{,}2\,\%$. Der Wasserwert wurde nach jeder Calorimeterreaktion wenigstens zweimal hintereinander bestimmt. Von den beiden Bestimmungen wurde das Mittel genommen.

Die zu verdünnenden Lösungen wurden in die Eprouvette eingewogen. Da die angewandten Lösungsmengen meist zwischen 20 und 40 g lagen, war die bekannte schlechte Gewichtskonstanz des Gummistopfens nicht von Belang. Die Mengen der zu verdünnenden Lösungen wurden, mit Ausnahme der Mengen bei der ersten der beiden Versuchsreihen an Natronlauge, so gehalten, daß in einer Versuchsreihe die nach dem Verdünnungsvorgang erreichten Endkonzentrationen nahezu gleich waren, so daß die durch die noch verbleibenden Unterschiede der Endkonzentrationen bedingten Unterschiede der Wärmetönungen innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht mehr von Bedeutung waren. D. h. also, es befand sich in der Eprouvette für jeden Versuch der gleichen Reihe ungefähr die gleiche Menge gelösten Stoffes.

Dies wurde in den meisten Fällen einfach dadurch erreicht, daß stets ungefähr die gleiche Menge einer höchst konzentrierten Ausgangslösung in die Eprouvette eingewogen, dann die jeweils erforderliche Menge Wasser hinzugewogen und schließlich beide Anteile durch Rühren mit dem zur Eprouvette gehörigen Glasstab *n* vollkommen durchmischt wurden. Nur bei der Natriumacetatreihe wurde jeweils ungefähr die gleiche Menge festen Salzes in die Eprouvette eingewogen (vgl. dazu weiter unten).

Da infolge des beschriebenen Vorgehens von den nur wenig konzentrierten Ausgangslösungen relativ große Mengen verwandt werden mußten, benutzten wir hierfür Eprouvetten, welche unten stark ausgebaucht waren.

Die Mengen der zu verdünnenden Lösungen wurden im allgemeinen so groß gewählt, daß bei der Verdünnung der konzentriertesten Lösung mindestens eine Temperaturerhöhung von $0{,}5^0$ auftrat. Nur bei der Thoriumnitratreihe (vgl. unten) war diese Temperaturerhöhung kleiner.

Die zur Verdünnung verwandte Wassermenge betrug je nach der erforderlichen Größe der Eprouvette entweder 850 oder 800 ccm. Sie wurde aus geeichten Pipetten in das Calorimeter gegeben, so daß ihr Gewicht definiert war.

Die Ausgangstemperatur des Calorimeterinhaltes wurde vor jedem Versuch so eingestellt, daß sie um etwa 1^0 tiefer lag als die Zimmertemperatur. Nach durchgeführter Reaktion und den anschließenden Wasserwertbestimmungen lag sie dann um 1 bis 2 Grad höher als die Zimmertemperatur. Die vorkommenden Calorimetertemperaturen lagen zwischen 19 und $22{,}5^0$ C, die Reaktionstemperaturen zwischen 19 und $20{,}5^0$ C.

Die Thermometerablesungen geschahen mit Lupe. Während der ganzen Versuche wurde das Thermometer gründlich geklopft, um ein Klebenbleiben des Fadens zu verhindern. Für den herausragenden Thermometerfaden wurde eine Korrektur angebracht, wenn der Wert der Korrektur $^1/_{1000}$ Grad und darüber war.

Der Verlauf eines Versuches war folgender: Nachdem die Eprouvette mit Lösung und das Calorimetergefäß mit Wasser beschickt war, wurde die Apparatur zusammengesetzt und der Rührer in Gang gebracht. Nach Verlaut von etwa einer Stunde wurde die geeichte Stoppuhr angestellt und mit der Beobachtung der Vorperiode begonnen. Hierzu wurde 15 Minuten lang jede Minute eine Thermometerablesung gemacht. Dann wurde der Boden der Eprouvette zerstoßen und weiter jede Minute die Temperatur abgelesen. Nach zwei bis drei Minuten war die Reaktion beendet und der Gang des Thermometers wieder konstant, so daß anschließend wieder 15 Minuten lang die Nachperiode beobachtet wurde. Hieran schloß sich sofort die erste Aufheizung zwecks Wasserwertbestimmung, so daß die Nachperiode der Reaktion zugleich Vorperiode der ersten Wasserwertbestimmung war. Nach der Aufheizung wurde wieder 15 Minuten lang deren Nachperiode beobachtet, welche zugleich wieder Vorperiode für die stets ausgeführte zweite Aufheizung war. An diese schloß sich wieder die Beobachtung der Nachperiode.

Um den Gang der Temperatur im Verlauf einer solchen Versuchsfolge zu illustrieren, sei in folgendem ein willkürlich herausgegriffenes Zahlenbeispiel gegeben. Alle angegebenen Temperaturen und Stromstärken sind in Abständen von je einer Minute abgelesen.

Zahlenbeispiel.

Vorperiode:

$0{,}951^0$ 51 51 51 52 52 52 53 54 54 55 56
56 56 56 57 | $+0{,}0004^0$ pro Minute.

Reaktion:

— $1{,}438^0$ $1{,}443^0$ $1{,}445^0$.

Nachperiode [zugleich Vorperiode für Wasserwert 1]:

$1{,}445^0$ 46 46 46 47 47 48 48 50 50 50 52
53 53 54 | $+0{,}0006^0$ pro Minute.

1. Aufheizung: Die abgelesenen Stromstärken waren:

1,024 1,024 1,023 1,022 1,022 1,021 1,021 1,021
| Mittelwert: 1,0223 A.

Nachperiode [zugleich Vorperiode für Wasserwert 2]:

$2{,}566^0$ 66 67 67 68 68 68 69 69 69 69 70
70 72 73 | $+0{,}0005^0$ pro Minute.

2. Aufheizung: Die abgelesenen Stromstärken waren:

1,023 1,023 1,022 1,021 1,021 1,020 1,020 1,020
| Mittelwert: 1,0213 A.

Digitized by Google

Endperiode:
3,677° 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77 77.

Auf eine Wiedergabe der Auswertung können wir hier wohl verzichten, da diese in den einschlägigen Hand- und Lehrbüchern ausführlich genug behandelt wird.

Die beobachteten Wärmeabgaben wurden alle auf 1 Mol gelöste Substanz umgerechnet.

Die Konzentrationen bestimmten wir auf verschiedene Weisen: Bei der Natronlauge wurden gewogene Mengen der Endlösungen titriert (Vorlage großer Lösungsmengen und Verwendung besonders sorgfältig eingestellter Säure). Da die zum Verdünnen benutzte Wassermenge und das Gewicht der zu verdünnenden Lösung in der Eprouvette bekannt waren (vgl. oben), ließ sich aus diesen Titrationen alles Erforderliche berechnen.

Bei den Chlorzinklösungen verfuhren wir entsprechend, indem wir das Chlor in den Endlösungen nach Volhard titrierten.

Bei Thoriumnitrat und Magnesiumchlorid wurden möglichst hoch konzentrierte Ausgangslösungen sorgfältig eingestellt (Thoriumnitrat durch gewichtsanalytische Bestimmung des Th als ThO_2 und durch Titration des NO_3 nach Überführung in NH_3, $MgCl_2$ durch gewichtsanalytische Bestimmung des Cl als AgCl und des Mg als $Mg_2P_2O_7$). Die verschiedenen zu verdünnenden Anfangslösungen gewannen wir durch Zusammenwiegen und Mischen dieser höchstkonzentrierten Lösung mit verschiedenen Wassermengen in der Eprouvette (vgl. oben). Die Endkonzentration ergab sich aus der verwandten Menge der eingestellten Lösung und dem in die Eprouvette eingewogenen Vorverdünnungswasser und der bekannten Wassermenge im Calorimeter.

Beim Glycerin wurden ebenfalls die Konzentrationen der Anfangslösungen zugrunde gelegt. Diese wurden je nach Konzentration hergestellt durch Zusammenwiegen von wasserfreiem oder von einem verdünnteren Glycerin mit Wasser. Die genaue Konzentration des verdünnteren ermittelten wir durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes in einem rund 10 ccm fassenden Ostwald-Sprengelschen Pyknometer und Vergleich des erhaltenen Wertes mit der Tab. 2 aus Landolt-Börnstein-Roth, I. Ergänzungsband, 1927, Seite 214 (Beobachter Herz). Die Wasserfreiheit des durch Vakuumfraktionierung frisch hergestellten wasserfreien Glycerins prüften wir nach durch Verdünnen einer gewogenen Menge mit einer kleineren gewogenen Menge Wasser, Bestimmung des spezifischen Gewichtes und ebenfalls Vergleich mit der Tabelle (vgl. auch die Anmerkung zu Tab. 3).

Die zur Verdünnung gelangenden Natriumacetatlösungen waren sämtlich übersättigt. Sie wurden hergestellt durch Zusammenwiegen jedesmal ungefähr der gleichen Menge von reinem $CH_3COONa.3\,H_2O$ (Merck pro analysi. Richtigkeit der Zusammensetzung nachgeprüft durch Bestimmung des Na als Natriumsulfat) mit der jeweils erforderlichen Menge Wasser in der Eprouvette, Lösen des Salzes in dem zugegebenen Wasser unter Erwärmung und Abkühlenlassen der Eprouvette auf Zimmertemperatur. Nach dem Abkühlen wurden die Wassertröpfchen, welche sich im oberen Teil der Eprouvette kondensiert hatten, vorsichtig mit Filtrierpapier entfernt und die Eprouvette zurückgewogen.

Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der calorimetrischen Untersuchungen sind in den Tabellen 6 bis 11 und Fig. 3 wiedergegeben. Die benutzten Präparate sind in Anmerkungen zu den einzelnen Tabellen charakterisiert. Ebenso stehen in den Anmerkungen noch einige Besonderheiten der Versuchsausführung.

Von den Überschriften der Tabellen bedeutet Δt die durch die Reaktion im Calorimeter verursachte Temperaturerhöhung, U' die calorimetrisch bestimmte molare integrale Wärmetönung. (Diese würde vielleicht richtiger mit Q' bezeichnet. Doch sind die Unterschiede zwischen U' und Q' hier von absolut keiner Bedeutung.) Die anderen Überschriften sind ohne weiteres verständlich.

Auf der Figur sind in Richtung der Ordinate die molaren integralen Verdünnungswärmen in großen Calorien, in Richtung der Abszisse die Konzentrationen der Ausgangslösungen in Molen H_2O pro Mol gelösten Stoffes wiedergegeben. Von den beiden Natronlaugereihen (Tab. 6) ist in der Figur nur die zweite Reihe verwertet.

Tabelle 6.
Natronlauge*).

Mole H_2O pro 1 Mol NaOH		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge Natriumhydroxyd in g	U' cal pro 1 Mol NaOH
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
Erste Meßreihe.					
2,101	133	868	2,011	13,80	5060
2,117	293	859	0,900	6,153	5031
2,124	161	878	1,609	11,33	4987
2,141	198	870	1,313	9,185	4975
2,508	292	860	0,746	6,193	4144
2,761	230	863	0,847	7,982	3663
2,911	271	865	0,655	6,703	3381
3,273	310	860	0,470	5,886	2747
3,472	281	862	0,463	6,484	2462
3,512	279	864	0,459	6,524	2432
4,296	298	857	0,277	6,114	1553
4,360	180	876	0,428	10,02	1497
5,037	289	859	0,180	6,322	978
5,852	195	885	0,160	9,516	595
Zweite Meßreihe.					
2,145	193	878	1,323	9,293	5000
2,662	203	902	0,968	8,839	3951
3,612	206	910	0,571	8,766	2371
4,751	206	915	0,275	8,813	1147
6,079	210	925	0,109	8,693	464
6,737	208	925	0,040	8,846	167

*) Präparat und Herstellung der beiden konzentrierten Ausgangslösungen wie zu Tabelle 4. Sowohl für die Herstellung der verdünnteren Anfangslösungen in der Eprouvette als auch für die Beschickung des Calorimeters wurde nur frisch ausgekochtes destilliertes Wasser verwandt.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Glycerin*).

Mole H_2O pro 1 Mol Glycerin		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge wasserfreies Glycerin in g	U' cal pro 1 Mol Glycerin
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
0,000	140	868	0,520	30,10	1381
0,164	150	868	0,466	28,02	1329
0,304	150	866	0,442	27,96	1261
0,684	127	873	0,472	33,33	1140
1,633	142	877	0,356	29,90	962
2,866	145	883	0,287	29,62	788
3,711	145	889	0,255	29,68	705
4,564	146	902	0,220	29,62	617

*) Ausgangsmaterial: Glycerinum bidestillatum pro analysi Merck. Für die Herstellung der konzentriertesten Lösungen wurde das Ausgangspräparat im Vakuum fraktioniert. Prüfung der Reinheit durch Dichtebestimmungen im Ostwald-Sprengelschen Pyknometer.

Tabelle 8.

Magnesiumchlorid*).

Mole H_2O pro 1 Mol $MgCl_2$		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge $MgCl_2$ in g	U' cal pro 1 Mol $MgCl_2$
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
9,407	278	865	0,793	15,83	4127
10,02	290	879	0,702	15,15	3879
10,52	294	884	0,656	15,03	3675
11,11	291	877	0,629	15,23	3449
12,08	293	885	0,561	15,18	3115
13,44	296	878	0,486	15,08	2695
17,06	298	888	0,349	15,15	1948
21,37	302	900	0,268	15,14	1517

*) Magnesium chloratum, pro analysi, Merck.

Tabelle 9.

Zinkchlorid*).

Mole H_2O pro 1 Mol $ZnCl_2$		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge $ZnCl_2$ in g	U' cal pro 1 Mol $ZnCl_2$
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
3,153	398	889	1,341	16,06	10 120
3,651	440	889	1,136	14,58	9 440
3,853	409	890	1,193	15,74	9 194
4,762	439	893	0,995	14,55	8 323
5,741	428	894	0,920	14,64	7 657
6,353	426	901	0,894	15,03	7 304
6,815	444	896	0,835	14,42	7 071
8,206	438	900	0,794	14,68	6 635
12,65	452	869	0,688	13,67	5 968

*) „Zincum chloratum siccum, Merck pro analysi". Zur Prüfung der richtigen Zusammensetzung des Salzes wurde in der Ausgangslösung Zn als Pyrophosphat und Cl als AgCl gewichtsanalytisch bestimmt. Die am stöchiometrischen Verhältnis fehlende Menge Cl wurde in Form von eingestellter Salzsäure zugegeben. Bei der Vorverdünnung der höchst konzentrierten Ausgangslösung in den Eprouvetten zwecks Gewinnung der verschiedenen im Calorimeter zu verdünnenden Anfangslösungen (vgl. oben) wurden, um irreversible Hydrolyseerscheinungen zu verhindern, die Eprouvetten von außen gut gekühlt.

Tabelle 10.

Thoriumnitrat*).

Mole H_2O pro 1 Mol $Th(NO_3)_4$		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge $Th(NO_3)_4$ in g	U' cal pro 1 Mol $Th(NO_3)_4$
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
15,65	510	868	0,360	43,18	3477
15,92	497	872	0,314	45,18	2912
17,65	543	876	0,204	40,62	2113
22,37	545	874	0,120	40,55	1242
24,68	553	879	0,085	40,40	888
28,18	562	889	0,048	39,96	513

*) Präparat wie bei Tabelle 1.

Tabelle 11.

Natriumacetat*).

Mole H_2O pro 1 Mol Natriumacetat		Wasserwert	Δt	Angewandte Menge CH_3COONa in g	U' cal pro 1 Mol Na-Acetat
Anfangslösung	Endlösung	cal pro Grad			
3,720	191	872	0,611	19,67	2221
4,913	189	877	0,439	20,10	1571
5,718	195	876	0,343	19,56	1260
6,446	193	878	0,287	19,78	1045
7,707	196	887	0,216	19,58	802
9,557	200	886	0,154	19,41	576

*) Ware von E. Merck pro analysi. Die Zusammensetzung des Salzes entsprach genau der Formel: $CH_3COONa.3\,H_2O$. Kontrolle durch Bestimmung des Na als Na_2SO_4. Die Anfangslösungen waren sämtlich übersättigt.

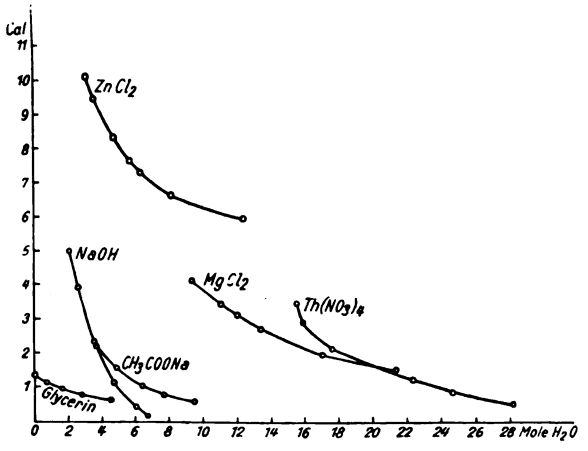


Fig. 3.

3. Das gegenseitige Verhältnis der differentialen Verdünnungsarbeit und Verdünnungswärme. Verwendbarkeit der Kirchhoffschen Gleichung.

Aus den Werten von U' wurden nun die molaren differentialen Verdünnungswärmen U graphisch ermittelt, indem von sorgfältig in großem Maßstab gezeichneten Kurven der integralen Wärmetönungen[1]) an verschiedenen Kurvenstellen die einem Zehntel

[1]) Für die Bestimmung der U-Werte der Natronlauge wurden auch Zahlen der ersten Meßreihe an Natronlauge (Tab. 6) mitverwandt.

Digitized by Google

Mol H_2O entsprechenden Änderungen von U' abgelesen und mit 10 multipliziert wurden. Die erhaltenen Werte von U sind auf den Figuren 4 bis 6 neben den aus den Dampfdrucken bei 15° nach $A = RT \ln \frac{p_0}{p}$ berechneten[1]) differentialen Verdünnungsarbeiten graphisch dargestellt. In Richtung der Abszisse sind die Mole H_2O pro Mol gelösten Stoffes, in Richtung der Ordinate die U- resp. A-Werte in kleinen Calorien wiedergegeben. Für Thoriumnitrat, Glycerin und Natronlauge liegen den A-Werten die neuen oben mitgeteilten Dampfdruckmessungen, für Magnesiumchlorid, Natriumacetat und Chlorzink die früheren Messungen[1]) zugrunde.

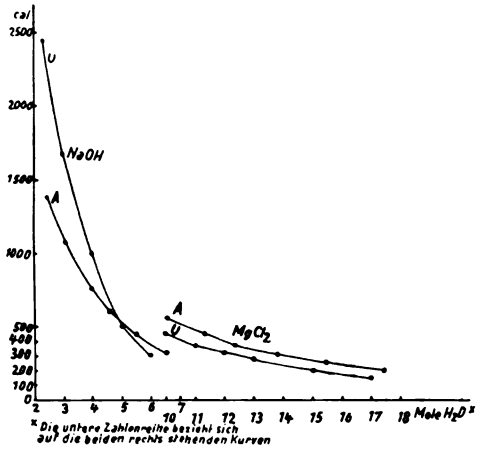


Fig. 4.

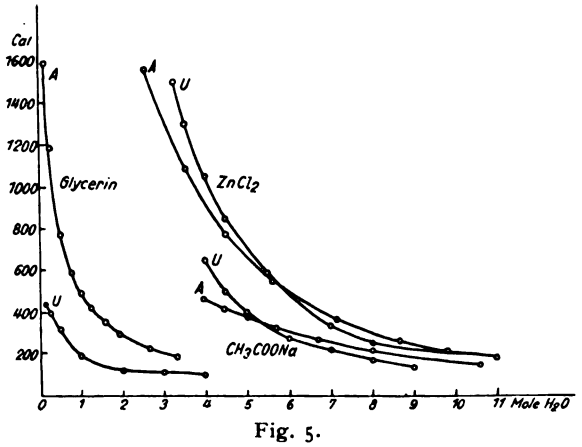


Fig. 5.

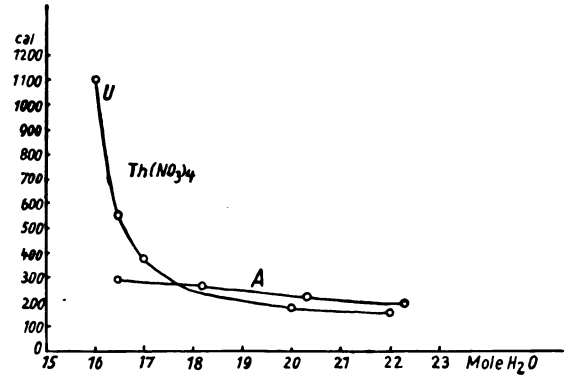


Fig. 6.

Wie man sieht, werden durch die neuen Untersuchungen unsere früheren Befunde bezüglich des gegenseitigen Verhältnisses von A und U bei konzentrierten Lösungen mit starken Verdünnungswärmen bestätigt. Denn auch nach der jetzt vorgenommenen direkten Bestimmung von U zeigt sich, daß für die konzentriertesten Lösungen von Natriumhydroxyd, Chlorzink, Natriumacetat und Thoriumnitrat $U > A$ ist, wenn auch für Thoriumnitrat in viel stärkerem Maße, als früher[2]).

Nur für die Glycerinlösungen wird der frühere Befund nicht bestätigt, während die A- und die U-Kurve des $MgCl_2$ sich auch früher nicht schnitten[3]).

Insbesondere geht demnach in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer früheren Überlegungen und Berechnungen aus den neuen Untersuchungen hervor, daß die Kirchhoffsche Gleichung zur Diskussion der Verdünnungswärmen von Lösungen mit praktischem Erfolg verwendet werden kann, wenn die Verdünnungswärmen groß sind und die Dampfdrucke mit der heute unschwer erreichbaren Genauigkeit von ± 0,01 mm Hg oder einer noch besseren gemessen werden.

Um dies noch deutlicher zu veranschaulichen, sind in den Tabellen 12 bis 17 und den Figuren 7 bis 9 die aus den Dampfdruckdaten nach Kirchhoff berechneten und die kalorimetrisch bestimmten differentialen Verdünnungswärmen nebeneinandergestellt. Soweit vorhanden, sind für die Berechnungen nach Kirchhoff die neuen Dampfdruckdaten verwendet.

Tabelle 12.
Natronlauge[4]).

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: J. Lüke		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
2,440	2516	2,30	2450
3,067	1781	3,00	1670
3,940	1050	4,00	1000
4,559	662	5,00	500
5,449	323	6,00	300
6,565	197		

[1]) Bezüglich einer das nichtideale Verhalten des Wasserdampfes berücksichtigenden Berechnungsweise von A vgl. bei R. Fricke und L. Havestadt, Ztschr. Elektrochem. **33**, S. 449 u. 450 (1927). Die A-Werte werden nach dieser exakteren Berechnung ein wenig kleiner.

[1]) l. c. S. 445 u. 446.

[2]) Daß beim Thoriumnitrat wahrscheinlich auf die Verschiedenheit der verwandten Präparate zurückzuführende größere Unterschiede gegen die früheren Messungen gefunden wurden, habe ich bereits oben bei der Besprechung der neuen Dampfdruckmessungen erwähnt.

[3]) Bzgl. der Schlußfolgerungen aus dem gegenseitigen Verhältnis von A und U vgl. l. c. S. 452 und 453.

[4]) Vgl. auch Tucker, Phil. Trans. A **215**, 334 (1915).

Digitized by Google

Tabelle 13.

Glycerin.

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: J. Lüke		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
0,101	422	0,125	440
0,202	[173]	0,250	400
0,472	351	0,500	320
0,769	235	1,000	190
1,001	157	2,000	120
1,250	124	3,000	110
1,572	48	4,000	100
1,908	38		
2,643	19		
3,319	9		

Tabelle 14.

Magnesiumchlorid.

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: L. Havestadt		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
10,07	389	10,00	450
11,28	301	11,00	370
12,35	214	12,00	325
13,77	168	13,00	280
15,44	135	15,00	200
17,48	91	17,00	150
21,36	65	21,00	85

Tabelle 15.

Zinkchlorid.

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: L. Havestadt		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
2,544	2177	3,250	1500
3,524	1415	3,500	1300
4,502	933	4,000	1050
5,623	523	4,500	850
7,153	315	5,500	590
8,672	203	7,000	335
9,819	179	8,000	250
12,74	132	11,00	175

Tabelle 16.

Thoriumnitrat.

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: J. Lüke		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
16,48	258	16,00	1100
18,18	206	16,50	550
20,31	146	17,00	375
22,29	54	20,00	175
24,46	15	22,00	155
		26,00	132

Tabelle 17.

Natriumacetat.

U aus Dampfdrucken berechnet Beobachter: L. Havestadt		U gemessen	
Mole H_2O	$U_{0°-15°}$ cal	Mole H_2O	U cal
3,957	523	4,00	650
4,470	427	4,50	500
5,016	334	5,00	400
5,699	240	6,00	275
6,686	166	7,00	220
7,996	84	8,00	170
10,60	26	9,00	130

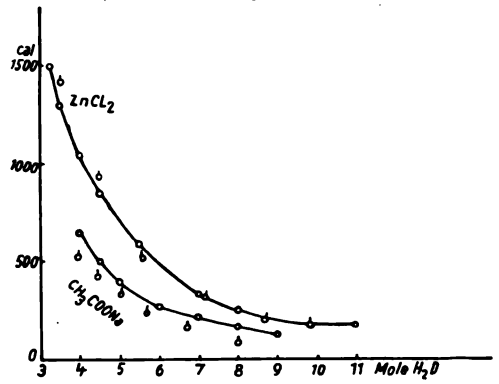


Fig. 7.

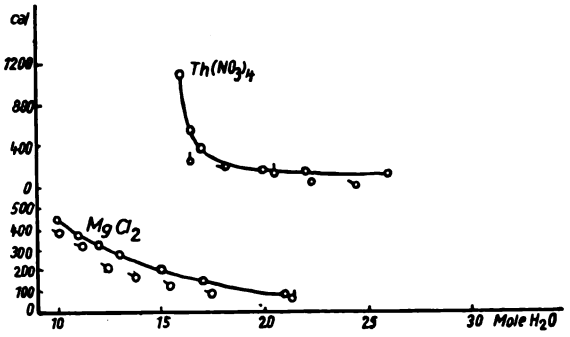


Fig. 8.

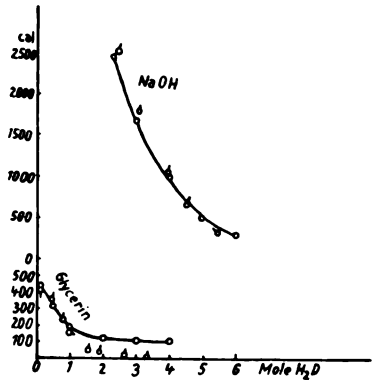


Fig. 9.

Auf den Figuren sind, den Rubriken der Tabellen entsprechend, in Richtung der Abszisse die Mole H_2O pro Mol gelösten Stoffes, in Richtung

Digitized by Google

der Ordinate die Verdünnungswärmen in kleinen Calorien wiedergegeben. Fig. 8 und 9 sind eigentlich je zwei Figuren, da für jede Kurve eine besondere Ordinateneinteilung vorhanden ist. In den Figuren beziehen sich jeweils die durch ein einfaches Kreischen markierten Punkte und die ausgezogenen Kurven auf die calorimetrisch bestimmten Werte, die durch ein Kreischen mit Strich markierten, großenteils neben den Kurven liegenden Punkte dagegen auf die nach Kirchhoff berechneten Werte.

Man sieht, daß bei Magnesiumchlorid und Natriumacetat die nach Kirchhoff berechneten Werte den calorimetrisch gemessenen nahe liegen und ihnen parallel laufen. Bei Natronlauge und Chlorzink ist die Übereinstimmung sogar verhältnismäßig recht gut, entsprechend unserer bereits früher ausgesprochenen Erwartung, daß die praktische Verwendbarkeit der Kirchhoffschen Gleichung um so besser sein wird, je höher die betreffenden Verdünnungswärmen sind[1]). Dem entsprechen auch die Verhältnisse beim Glycerin (Fig. 9), wo im konzentrierteren Gebiet die Übereinstimmung der berechneten und calorimetrisch gefundenen Werte auch recht gut ist, im verdünnteren (Wärmetönung 100 cal und darunter) aber sehr schlecht. Beim Thoriumnitrat ist die Übereinstimmung überall sehr schlecht.

Insbesondere geht aus obigem hervor, daß es möglich sein muß, die Quellungswärmen wasserarmer Gele, die die größten der oben mitgeteilten Verdünnungswärmen z. T. noch weit übertreffen[1]), aus genügend genauen Dampfdruckdaten zu berechnen. Dies erscheint mir recht wesentlich, weil die exakte calorimetrische Messung von Quellungswärmen aus verschiedenen Gründen sehr schwierig ist. Wir sind infolgedessen zurzeit mit sorgfältigen Dampfdruckmessungen an quellenden Gelen bei zwei nahe beieinander liegenden Temperaturen beschäftigt. Die Publikation wird an anderer Stelle erfolgen. Nur so viel sei jetzt schon mitgeteilt, daß bei den bisher von uns untersuchten Systemen (Agar und Casein) dieselben Verhältnisse vorliegen, wie bei unseren konzentrierten Lösungen mit starken Verdünnungswärmen. Im konzentrierten Gebiet ist $U > A$, und zwar um recht große Beträge. Von einer Gleichheit von A und U, wie sie hier vielfach angenommen wird[2]), kann also keine Rede sein. Auch laufen die Kurven von A und U einander nicht parallel.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten und Arbeitsmitteln zu vorstehender Arbeit unseren besten Dank aus.

Münster i. Westf., Chemisches Institut der Universität, den 1. Mai 1929.

[1]) R. Fricke und L. Havestadt, l. c. S. 450.

[1]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. (1922), S. 938, Tab. 177. Die dort angegebenen differentiellen Quellungswärmen beziehen sich auf 1 g H_2O, sind also für den Vergleich mit unseren differentiellen Verdünnungswärmen mit 18 zu multiplizieren.

[2]) J. R. Katz, Kolloidchem. Beihefte 9, 144 (1917); H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 940 u. 941 (1922).

DISKUSSION.

Herr Nernst-Berlin: Warum bezeichnen Sie die Kirchhoffsche Formel als „viel geschmäht"?

Antwort des Vortragenden: Es findet sich z. B. eine Literaturzusammenstellung von Jüttner in der Ztschr. f. physikal. Chem., in der gesagt wird, daß man bisher nicht mit Erfolg aus Dampfdrucken hat die differentialen Verdünnungswärmen berechnen können. Vielleicht liegt dies daran, daß man damals für p_0 die fehlerhaften Messungen von Regnault zugrunde gelegt hat.

Herr Walden-Rostock: Ich möchte nur einige Bedenken aussprechen, daß man von Gesetzen usw. „konzentrierter Lösungen" spricht und doch eigentlich nur wäßrige Lösungen im Sinne hat. Es ist zur Genüge bekannt, daß nichtwäßrige Lösungen, namentlich von Elektrolyten in den ganz schwachen Ionisierungsmitteln, ein von den wäßrigen Lösungen abweichendes Verhalten zeigen, und zwar oft verschieden von Lösungsmittel zu Lösungsmittel.

Antwort des Vortragenden: Als besonders wesentlich erscheint mir das Ergebnis, daß auch bei quellenden Gelen im konzentrierten Gebiet U viel größer als A ist, während man bisher bei biologischen Betrachtungen durchweg $U = A$ setzt. In Wirklichkeit ist U aber in den beiden von uns bisher untersuchten Fällen in weiten Konzentrationsgebieten ein Mehrfaches von A. Die biologischen Systeme sind nun aber alle wäßrig.

Herr Carl Drucker-Leipzig:

ADSORPTION UND GASREIBUNG.

Die Reibungskoeffizienten binärer Gasgemische ändern sich bekanntlich mit dem durch den Molenbruch ausgedrückten Mischungsverhältnisse nicht linear und zeigen meistens Maxima.

Von streng idealen Gasen ist ein solches Verhalten nicht zu erwarten, und die Ansätze, die man bisher zu seiner Erklärung gemacht hat, enthalten stets Größen, die nur für nicht ideale Gase in Betracht zu ziehen sind. So macht die Formel von Puluj[1])

$$\eta = \eta_1 \frac{\sqrt{\mu + (1-\mu)\frac{M_2}{M_1}}}{\left[\mu + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\cdot\sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\right)^{3/2}\cdot(1-\mu)\right]^{2/3}} \quad . \quad (1)$$

[1]) Sitz.ber. Akad. Wien. 79 (1879).

Digitized by Google

in der η_1 und η_2 die Reibungskoeffizienten der Komponenten, M_1 und M_2 deren Molargewichte, μ den Molenbruch des Gases 1 bedeuten, Gebrauch von den durch M_1 und M_2 ausgedrückten molekularen Querschnitten; in der Formel von Thiesen[1])

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{\mu}{1-\mu}} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{a_{21}}{a_{22}} \cdot \frac{1-\mu}{\mu}} \quad . (2)$$

treten die spezifischen Koeffizienten a auf, welche die Einwirkung jeder Komponenten auf sich selbst (a_{11} und a_{22}) und die gegenseitige Abhängigkeit beider darstellen, und neuerdings hat M. Trautz[2]) die Anomalie des Gaszustandes durch Einführung der van der Waalsschen Molekularattraktion und auch der damit gleichwertigen Annahme von „Zustandspolymeren" berücksichtigt, die der von mir[3]) vor langer Zeit diskutierten „chemischen" Beeinflussung entspricht.

Es ist nun meiner Ansicht nach noch ein weiterer Umstand zu berücksichtigen, der übrigens in irgendeiner noch klarzustellenden Weise mit der Anomalie des Gaszustandes zusammenhängen muß, und auf diesen habe ich bereits vor zwölf Jahren hingewiesen[4]). Die Krümmung der Reibungskurve ist nämlich dann besonders groß, wenn beide Komponenten sehr verschieden stark adsorbiert werden, schwach dagegen bei relativ etwa gleichstarker Adsorption, wie im Falle Sauerstoff-Stickstoff.

Damals konnten zur Diskussion nur Adsorptionsmessungen an Kohle herangezogen werden. Da aber die Reibung meist in Glasröhren untersucht worden ist, so hat Herr J. Marxen auf meine Veranlassung die Adsorption von Gemischen aus Kohlendioxyd und Wasserstoff an Glaswolle bestimmt. Er wird über das Arbeitsverfahren und die Ergebnisse an anderer Stelle berichten; hier sollen nur einige seiner Zahlen mitgeteilt werden.

Die Glasoberfläche betrug in allen Fällen $F = 7{,}98\ m^2$, die Temperatur 25^0. Die Aufnahme von Wasserstoff war unter diesen Bedingungen so gering, daß sie nicht gemessen werden konnte. Dagegen wurden von CO_2 unter einem Enddrucke von 115,7 mm Hg $n_c = 0{,}132 \cdot 10^{-4}$ Mol aufgenommen, von Wasserdampf unter dem Enddrucke 5,4 mm Hg $n_w = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ Mol. Die mit dieser Wassermenge bedeckte Fläche nahm dann von CO_2 noch $n_c = 1{,}89 \cdot 10^{-4}$ Mol auf, unter dem Partialdrucke von $p_c = 115{,}7$ mm, d. h. rund 14mal so viel wie im trockenen Zustande.

Von den mit Gemischen beider Gase angestellten Versuchen seien hier nur zwei angeführt, bei denen der totale Enddruck nahezu eine Atmosphäre betrug. Hierbei war wieder vorher die gleiche Wassermenge wie oben, unter demselben Partialdrucke, auf die Fläche gebracht worden. Sie ergaben folgende aufgenommene Mengen n in Molen unter den beigeschriebenen Partialdrucken p.

Tabelle 1.

p_c	p_h	$n_c \cdot 10^4$	$n_h \cdot 10^4$	$l_c \cdot 10^8$	$l_h \cdot 10^8$
343,8	334,7	2,57	0,24	20,1	0,9
< 1	728,4	0,44	0,39	3,5	1,4

Wenn die Dichten d der kondensierten Stoffe bekannt sind, ergeben sich aus diesen Zahlen und den Molargewichten (M) die Dicken l der Adsorptionsschichten für jede Komponente nach

$$l = \frac{n \cdot M}{F \cdot d}.$$

Für CO_2 ist $d_c = 0{,}70$, für Wasser $d_w = 1{,}0$; für Wasserstoff darf näherungsweise $d_h = 0{,}07$ gesetzt werden. Dann erhalten wir für den oben angeführten Versuch mit trocknem CO_2 die Schichtdicke $l_c = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm, für den mit Wasser $l_w = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm und für die beiden Gemische die in der kleinen Tabelle bereits verzeichneten Werte. Wenigstens für CO_2 und H_2O wird also die Dicke einer monomolekularen Schichtung wesentlich überschritten[1]).

Schon diese erhebliche Dicke der Adsorptionsschicht wird einen Einfluß auf den Reibungsvorgang haben. Noch wichtiger aber ist jedenfalls der Umstand, daß von der Wand an längs einer Normalen — also bei Röhren längs des Radius — die Zusammensetzung der Gasmasse veränderlich sein muß. Die Reibung bei der laminaren Strömung erfolgt also immer zwischen Schichten von ungleicher Zusammensetzung, und deshalb darf gar nicht erwartet werden, daß die Reibungskoeffizienten der Gemische linear von dem jeweils gewählten Mischungsverhältnis abhängen.

Die hydrodynamische Theorie der Strömung unter solchen Umständen kann erst dann entwickelt werden, wenn das statische Konzentrationsgefälle bekannt ist. Dafür läßt sich zur Zeit kein quantitativer Ansatz machen. Doch muß es wohl von der Wand an nicht linear sondern viel rascher gegen den unveränderten Wert variieren, der in der Mitte des Rohres herrscht, und zwar um so schneller je höher die Potenz ist, nach welcher die „inneren Kräfte" (Molekularkräfte) mit der Entfernung sich verändern. Wirken diese über große Entfernungen, so wird bei einem bestimmten Gemische das — hier auf den stärker adsorbierten Stoff bezogene — Konzentrationsgefälle etwa der Kurve *a* in Fig. 1 entsprechen, fallen sie rasch ab,

[1]) Verh. D. Phys. Ges. **8**, 236 (1906).
[2]) Ann. Physik (4) **78** (1925) und **79**, 637 (1926).
[3]) Ztschr. physikal. Chem. **68**, 616 (1909) und später.
[4]) Ztschr. physikal. Chem. 92, 287 (1917).

[1]) Betr. Wasser vgl. dazu die neue Mitteilung von Smits, Journ. Chem. Soc. **1928**, 2952; ferner Evans und George Proc. Roy. Soc. **103**, 190 (1923).

Digitized by Google

so verläuft es nach Kurve *b*. Die horizontale Gerade *c* gilt, wenn die Wandschicht gleiche Zusammensetzung hat wie die strömende Masse, also wenn beide Komponenten relativ gleich stark adsorbirt werden[1]).

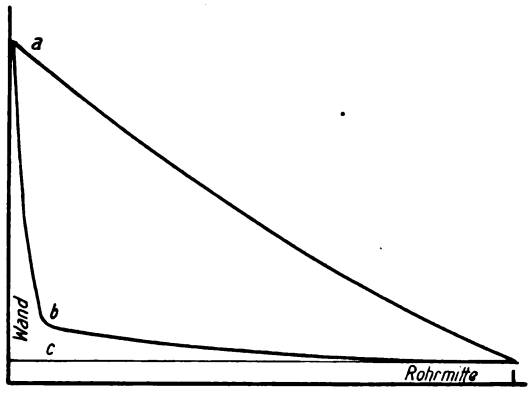


Fig. 1.

Der Koeffizient der Reibung zwischen je zwei parallelen Schichten muß mit der Zusammensetzung variieren und wird streng genommen nur in der Mitte des Rohres[2]) der Mischungsregel folgen. Im Falle *a* wird er aber längs des Radius ungefähr proportional veränderlich sein, dagegen im Falle *b* in der Nähe der Wand sehr stark, weiterhin nur noch wenig variiren.

Derjenige Anteil der Gesamtreibung, welcher auf das Gebiet nahe der Wand entfällt, muß dann größer sein als die Mischungsregel fordert, wenn sich in der Adsorptionsschicht die Komponente mit dem größeren Reibungskoeffizienten anhäuft. Dann wird man also die Reibung im ganzen

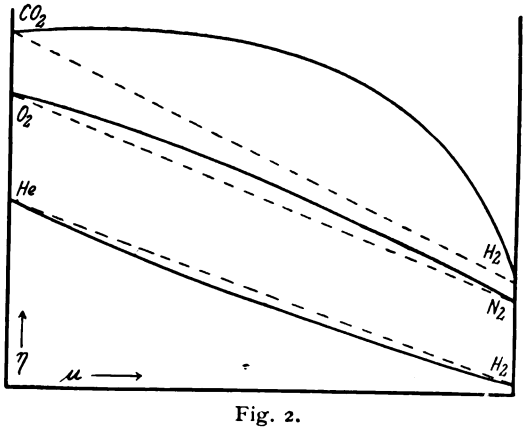


Fig. 2.

größer finden als nach diesem linearen Ansatze. Das ist der gewöhnliche Fall (Typus CO_2—H_2). Enthält aber die Wandschicht relativ mehr von der Komponente mit kleinerem Reibungskoeffizienten, so wird jener Anteil, und mit ihm die Gesamtreibung, kleiner sein als der Mischungsregel entspricht. Auch für diesen Fall scheint ein Beispiel zu existieren, denn Helium, das einen weit größeren Reibungskoeffizienten hat als Wasserstoff, wird noch viel weniger adsorbiert als dieser, und die gefundene Mischungskurve der Reibungskoeffizienten liegt unter der Verbindungsgeraden der beiden Endpunkte[1]). Bei gleichgroßer Adsorption der Komponenten dagegen ist linearer Verlauf zu erwarten, wie er nahezu in dem schon erwähnten Falle Sauerstoff-Stickstoff realisiert ist.

In der Fig. 2 sind die drei Fälle zusammengestellt.

Die quantitative Theorie muß, wie bereits betont, erst in Zukunft entwickelt werden. Man darf aber wohl voraussagen, daß sie für ein bestimmtes Gemisch an die Stelle der Mischungsregel

$$\eta_{\text{lin}} = \eta_1 \cdot \mu_g + \eta_2 (1 - \mu_g) \quad \ldots (3)$$

wo μ_g der zu η_1 gehörende Molenbruch sei, die Formel

$$\eta_{\text{gef}} = \alpha \cdot \eta_{\text{lin}} + f(\mu_w, \mu_g) \quad \ldots (4)$$

setzen wird, in der μ_w den Molenbruch in der Adsorptionsschicht und α denjenigen Bruchteil des von der Rohrmitte nach der Wand zu gerechneten Radius bedeutet, innerhalb dessen mit zulässiger Annäherung die Reibung noch nach der Mischungsregel berechnet werden kann. Wie groß dieser Anteil ist, hängt vom Verlaufe der Gefällekurven der Fig. 1 ab.

Der Ausdruck f muß außer μ_w und μ_g — die wir immer auf das Gas mit dem größeren Reibungskoeffizienten beziehen wollen — auch noch die Einzelkoeffizienten η_1 und η_2 enthalten, und er wird positive Werte annehmen, wenn $\mu_w > \mu_g$, negative aber für $\mu_w < \mu_g$.

Im ersten Falle ist die Reibung des Gemisches größer als nach der Mischungsregel, im zweiten kleiner. Der erste Fall ist der gewöhnliche (Typus CO_2—H_2), für den zweiten kennen wir nur das Gemisch He—H_2.

Da der Typus *a* der Fig. 1 bei Rohrweiten, wie man sie bisher benutzt hat, wohl unwahrscheinlich ist[2]), so wird der Bruchteil α immerhin nahe an 1 liegen. Das Gefälle nach *b* kann aber andrerseits so stark sein, daß praktisch $\alpha \approx 1$ gesetzt werden darf, und für diesen Fall kann ein einfacher Ansatz für $f(\mu_w, \mu_g)$ geprüft werden, der hier als vorläufiger empirischer Ersatz einer zukünftigen strengen Formel angeführt sei.

Wenn wir setzen

$$2\varepsilon = \frac{\mu_w - \mu_g}{\frac{\mu_w + \mu_g}{2}}, \quad \text{oder} \quad \varepsilon = \frac{\mu_w - \mu_g}{\mu_w + \mu_g} \quad \ldots (5)$$

[1]) Daß beide überhaupt nicht adsorbiert werden, kann bei realen Gasen nicht vorkommen.

[2]) Für andere Methoden als die der Transpiration müssen diese Überlegungen im Prinzip ebenfalls zutreffen.

[1]) Diese Tatsache läßt sich durch den Ansatz von Puluj überhaupt nicht erklären.

[2]) Streng linearer Verlauf von *a* würde $\alpha = 0$ ergeben und kommt nicht in Betracht.

Digitized by Google

so bedeutet ε die relative mittlere Konzentrationsdifferenz zwischen der Wand und dem unveränderten Gasgebiete. Der Verlauf der Reibungskoeffizienten in dieser Übergangsschicht und damit der gesamte Reibungseffekt muß von ε abhängen, und zwar jedenfalls nicht linear. Wir wählen deshalb den sehr einfachen Ausdruck

$$f(\mu_w, \mu_g) = \zeta(\varepsilon - \varepsilon^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

in dem die Konstante ζ von der Zusammensetzung, also auch von ε, nicht abhängt und die Dimension eines Reibungskoeffizienten hat.

Hiernach sollte die Reibung des Gemisches $CO_2 - H_2$ unter der Näherungsannahme $\alpha \approx 1$ darstellbar sein durch

$$\eta_{gef} = \eta_c \cdot \mu_g + \eta_h (1 - \mu_g) + \zeta \cdot (\varepsilon - \varepsilon^2) \quad . \quad (7)$$

wo μ_g und μ_w sich auf CO_2 beziehen. Wir entnehmen diese Werte dem nebenstehenden Diagramme Fig. 3, das nach den oben in der Tab. 1 angeführten Zahlen gezeichnet ist und natürlich nicht sehr genau sein kann[1]).

In der folgenden Tab. 2 sind nun die an Wasserstoff-Kohlendioxyd von Puluj[2]) bei 15° gemessenen Werte η_{gef} für die Zusammensetzung μ_g angegeben, dazu die interpolierten Werte von μ_w, ferner $\eta_{lin} = \eta_c \mu_g + \eta_h (1 - \mu_g)$ und endlich η_{ber} gemäß der Formel (7), in der für ζ der Wert $1{,}468^{-4}$ gesetzt ist.

Tabelle 2.

μ_g	μ_w	ε	$\eta_{lin} \cdot 10^4$	$\eta_{gef} \cdot 10^4$	$\eta_{ber} \cdot 10^4$
1,0	—	—	—	1,468	—
0,9003	0,985	0,045	1,413	1,477	1,476
0,8015	0,970	0,095	1,354	1,491	1,480
0,7225	0,955	0,139	1,305	1,499	1,481
0,4346	0,900	0,348	1,144	1,475	1,474
0,1608	0,820	0,672	0,985	1,305	1,308
0,0984	0,770	0,773	0,949	1,215	1,206
0,0642	0,730	0,840	0,930	1,111	1,128
0,0388	0,680	0,892	0,912	1,031	1,093
0,0240	0,620	0,926	0,908	0,991	1,008
0,0168	0,590	0,945	0,903	0,958	0,976
0,0	—	—	—	0,893	—

Der Tabelle entspricht das Diagramm Fig. 4, in dem die Kurve nach den gemessenen Werten gezeichnet ist, während die Kreise für η_{ber} stehen und die Quadrate für die in der Tabelle nicht angeführten Zahlen, die man mittels der Formel von Puluj erhält. Unsere Formel, nach der ein wesentlicher Teil der Reibung durch den Unterschied der Zusammensetzung an der Wand und in der strömenden Gasmasse bedingt ist, stellt also die Tatsachen gut dar. Daß sie nur als vorläufig gelten und auch die Mitwirkung anderer Effekte nicht bestritten werden soll, sei noch ausdrücklich betont, ebenso aber, daß der behauptete Effekt wenigstens qualitativ nachgewiesen sein dürfte.

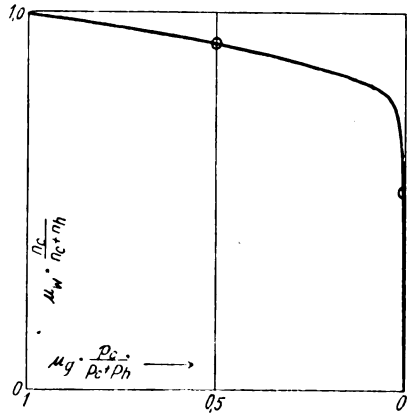


Fig. 3.

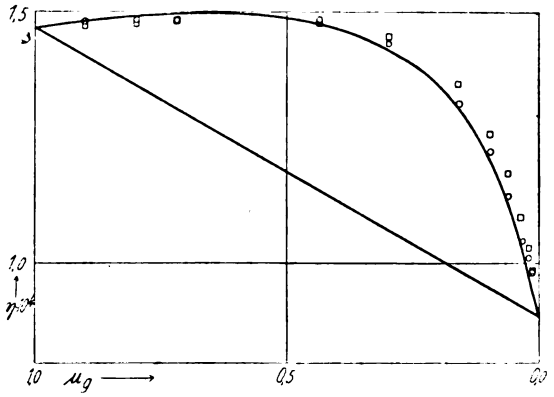


Fig. 4.

Vielleicht könnte der Umstand zu Bedenken Anlaß geben, daß wir die Werte von μ_w aus Adsorptionsversuchen abgeleitet haben, bei denen auf der Glasoberfläche etwas Wasser vorhanden ist. Aber wie schon erwähnt wurde, sind die Versuche an $CO_2 - H_2$ von Breitenbach auch mit feuchten Gemischen ausgeführt worden, und es ist außerdem wohl nicht sehr wahrscheinlich, daß durch das Wasser der Verlauf der Adsorptionskurve (Fig. 3) anders als quantitativ geändert werde.

Die Formel (7) bewährt sich denn auch in anderen Fällen, und als Beispiel dafür seien Messungen von Trautz und Narath[1]) an $HCl - H_2$ angeführt. Die korrespondierenden Adsorptionskurven liegen hier allerdings noch nicht vor, aber es ist wohl anzunehmen, daß HCl an Glas noch stärker adsorbiert wird als CO_2, und dann darf man näherungsweise fast über das ganze Intervall bis dicht an das Wasserstoffende der Reibungs-

[1]) $\mu_g = \frac{p_c}{p_c + p_h}$, $\mu_w = \frac{n_c}{n_c + n_h}$.

[2]) Vgl. Roth-Scheel, Tabellen. Die Werte von Breitenbach (ebenda) fallen mit einer Ausnahme auf dieselbe Kurve. Breitenbach hat seine Gasgemische über Wasser aufbewahrt und nicht getrocknet.

[1]) Ann. Physik (4).

Digitized by Google

kurve den Molenbruch der Salzsäure an der Wand gleich 1 setzen.

Die folgende Tabelle enthält — in gleicher Anordnung wie oben — die bei 21° gemessenen Werte, berechnet mit $\zeta = 1{,}43 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3.

p'_g	ε	$\eta_{\text{ber}} \cdot 10^4$	$\eta_{\text{gef}} \cdot 10^4$	$\eta_{\text{ber}} \cdot 10^4$
1,0	—	—	1,434	—
0,822	0,098	1,338	1,461	1,465
0,718	0,164	1,281	1,469	1,478
0,504	0,330	1,167	1,471	1,485
0,203	0,663	1,004	1,342	1,325
0,0	—	—	0,895	—

Auch hier ist die Übereinstimmung recht gut. Dasselbe findet man für die anderen Temperaturen. Danach scheint diese empirische Formel in irgendeinem noch zu klärenden Zusammenhange mit der vorläufig unbekannten theoretisch richtigen zu stehen. Beachtung verdient dabei der Umstand, daß der gewählte Wert von ζ immer gleich dem Reibungskoeffizienten desjenigen Gases ist, das hauptsächlich die Wandschicht bildet. Die Formel enthält also überhaupt keinen neuen Koeffizienten.

Zur weiteren Prüfung sollen erstens Adsorptionen von anderen Gemischen und zweitens Reibungskoeffizienten in sehr engen Räumen gemessen werden. Denn der Effekt muß um so deutlicher zur Geltung kommen, je dicker die Übergangsschicht im Verhältnisse zum Gesamtquerschnitte ist. Mit Hilfe einer hydrodynamisch richtigen Formel wird man dann die Adsorption von Gasgemischen durch Reibungsmessungen bestimmen und wohl auch Schlüsse auf das Entfernungsgesetz der Molekularkräfte ziehen können.

Leipzig, April 1929.

DISKUSSION.

Herr D. Reichinstein-Berlin: Ich bemerke zuerst, daß wenn z. B. Ammoniak rasch durch eine mit Wasser benetzte Tonplatte durchdiffundiert, so kann diese große Diffusionsgeschwindigkeit keineswegs auf die große Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser zurückgeführt werden. Es handelt sich hier um dieselbe Erscheinung, die entweder statisch oder dynamisch beschrieben werden kann, keineswegs aber so, daß die dynamische Erscheinung kausal mit dem statischen Vorgang verbunden wird. Es herrscht hier eine Analogie oder ein Parallelismus, keineswegs aber eine kausale Beziehung. Ganz analog ist die Sache im Falle von Herrn Drucker. Die Adsorption kann nicht als Ursache des nicht geradlinigen Verlaufes der Reibungskurve betrachtet werden. Man müßte konsequenterweise statt von Adsorption von der Reibung des Gasgemisches an der Wandung der Capillare sprechen. Bei Flüssigkeiten würde man in einem entsprechenden Falle, d. h. in einem solchen Falle, bei dem die innere Reibung viel kleiner ist, als der entsprechende Koeffizient der Benetzungsgeschwindigkeit, die Gleichungen der Adsorptionsdynamik, die zum Teil mit denjenigen der Statik formal identisch sind, anwenden können. Beiläufig muß bemerkt werden, daß sowohl das Poiseuillesche Gesetz sowie auch die kinetische Theorie der Gase lediglich von innerer Reibung sprechen; mit anderen Worten, die Benetzungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, respektive des Gases als praktisch unendlich groß im Vergleich mit der inneren Reibung betrachtet wird. Die Kurven von Herrn Drucker lassen somit vermuten, daß die Reibung der Gase an der Wand irgendeine Rolle spielt. Ich betone aber, daß nach der mir von Herr Geheimrat Nernst privat gemachten Mitteilung der Druckerschen Abweichung vom geradlinigen Verlauf andere Ursachen zugrunde liegen.

Herr Kurt Wohl-Berlin: Mir scheint, daß die adsorbierte Schicht für die innere Reibung ohne Bedeutung ist, weil nach Einstellung des stationären Zustandes das Gasgemisch unverändert an der Adsorptionsschicht vorbeiströmt. Wenn nämlich in größerem Abstande von der Wand keine Entmischung stattfindet, so muß die Zone des Konzentrationsgefälles nahe der Wand als ruhend gedacht werden, und dann wirkt die Adsorptionsschicht, gleichgültig ob man das Konzentrationsgefälle sprunghaft oder allmählich annimmt, lediglich wie eine Änderung des Wandmaterials, hat also auf die innere Reibung keinen Einfluß.

Antwort des Vortragenden: Die Anwendung des Ausdruckes „Wandmaterial" auf die verschieden zusammengesetzten Schichten eines Gasgemisches kann die sehr einfache Sachlage verwirren. Das Wandmaterial des Apparates hat allerdings keinen Einfluß auf die Gasreibung, aber bekanntlich darum, weil es durch die adsorbierte Schicht ausgeschaltet wird. Der Koeffizient der Reibung von zwei verschieden zusammengesetzten Schichten eines strömenden Gasgemisches muß aber einen anderen Wert haben, als wenn beide Schichten die gleiche Zusammensetzung hätten.

Herren Kurt Wohl und Günter von Elbe-Berlin:

EIN MITTEL ZUR VERHINDERUNG VON WÄRMEVERLUSTEN BEI GASEXPLOSIONEN UND SEINE VERWERTUNG ZUR NEUBESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN WÄRME DES WASSERDAMPFES.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, die Dissoziation des Wasserstoffs in die Atome genauer, als es durch Auswertung von Chlorknallgasexplosionen[1]) möglich gewesen war, mit Hilfe von Sauerstoff-Wasserstoff-Explosionen von wechselndem Anfangsdruck zu messen. (Bei H_2-Cl_2-Explosionen hätte eine Erhöhung des Anfangsdruckes über 1 at wegen der Unidealität des Chlors die Mengenbestimmung erschwert.) Eine Druckvariation ändert bei gleichbleibender Explosionstemperatur die H_2-Dissoziation und öffnet so einen neuen Weg zu deren Bestimmung. Wir führten H_2-O_2-Explosionen mit ge-

[1]) Ztschr. Elektrochem. **30**, 49 (1924).

Digitized by Google

trockneten Gasen und einem H_2-Überschuß vom Betrage m_{H_2} pro 1 Mol gebildeten Wassers bei Anfangsdrucken von Pa = 0,5 at, 1 und 3 at aus.

Die Methode besteht in Kürze darin, daß das explosive Gasgemisch in einer kugelförmigen Bombe von 10 l Inhalt zentrisch durch Funken gezündet und der Maximaldruck der Explosion mit Hilfe eines Membranindikators gemessen wird. Aus der Drucksteigerung folgt nach der idealen Gasgleichung — gegebenfalls unter Berücksichtigung von Dissoziationen — die Explosionstemperatur Te; die Wärmetönung der Wasserdampfbildung bei Zimmertemperatur ist mit 57460 cal/Mol bekannt, und somit lassen sich die mittleren spezifischen Wärmen Cm der Gase zwischen Te und Zimmertemperatur und der durch Dissoziationsprozesse verursachte „spezifische Wärmeverbrauch" D nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$57460 = (Te - 291)[Cm_{H_2O} + m_{H_2}(Cm_{H_2} + D_{H_2})]. \quad (1)$$

Hierin ist $D_{H_2} = \frac{U_{H_2} \cdot \alpha_{H_2}}{Te - 291}$ (U_{H_2} = Dissoziationswärme, α_{H_2} = Dissoziationsgrad von H_2).

Tabelle 1 enthält die Meßwerte, Fig. 1 eine Darstellung der Explosionstemperaturen als Funktion der H_2-Überschüsse. Die Kurven verbinden Explosionen gleicher Anfangsdrucke. (Diese Versuche stimmen mit den von Bjerrum[1]) mit getrockneten Gasen bei 0,5 und 1 at Anfangsdruck ausgeführten gut überein, während die Siegelschen Versuche[2]) [getrocknete Gase, 1 und 2 at Anfangsdruck] von Bjerrums und unseren etwas abweichen).

Tabelle 1.

Trockene H_2-O_2-Explosionen mit H_2-Überschuß.

Nr.	Pa in at	m_{H_2}	Pe in at	Te
94	2,992	3,978	19,90	2142
79	2,986	3,693	20,65	2227
92	2,989	3,530	21,01	2282
95	2,997	3,299	21,79	2363
96	3,000	2,749	23,10	2563
81	2,991	2,431	24,06	2691
82	2,988	2,179	25,14	2833
47	1,002	3,876	6,671	2152
49	1,000	3,924	6,682	2156
43	0,998	3,678	6,808	2218
44	0,998	3,650	6,808	2223
45	1,002	2,726	7,585	2523
46	0,997	2,719	7,576	2524
48	1,003	1,851	8,458	2910
71	0,4987	3,826	3,342	2147
106	0,5003	3,099	3,570	2332
107	0,5000	2,400	3,865	2585
108	0,5006	2,030	4,059	2744

Qualitativ entspricht die gegenseitige Lage der Kurven der Erwartung: je höher der Anfangsdruck ist, um so geringer ist die H_2-Dissoziation und der durch sie verursachte Wärmeverbrauch, um so höher also nach Gl. (1) die Explosionstemperatur. Die Durchrechnung ergab jedoch, daß der Unterschied der drei Kurven viel zu groß war, um lediglich durch eine H_2-Dissoziation erklärt werden zu können — denn auf Grund der alten Chlorknallgasversuche und neuerer optischer Messungen lassen sich gewisse Grenzen für die H_2-Dissoziation sicher ziehen — und ergab weiter, daß die Unterschiede überhaupt

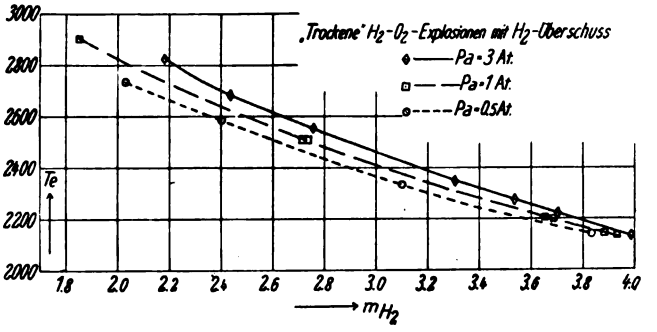


Fig. 1.

nicht in dem thermodynamisch für den Fall einer Dissoziation zu erwartenden Verhältnis standen. So waren wir genötigt, als weitere Ursache der gefundenen Differenz druckabhängige Wärmeverluste $q_{0,5}$, q_1 und q_3 anzunehmen. Führen wir in Gl. (1) anstatt 57460 jeweils 57460 — q ein, so läßt sich aus den Explosionsdaten ableiten, daß stets $q_{0,5} > q_1 > q_3$ ist, daß also, wie theoretisch zu erwarten, die Wärmeverluste bei kleinen Anfangsdrucken größer als bei hohen sind. Anstatt des weitläufigen, an anderer Stelle[1]) erbrachten Beweises, der einer Feststellung der in Gl. (1) auftretenden Wärmekapazitätsgrößen nicht bedarf, sei in Tabelle 2 die Größe der Wärmeverluste (pro Mol durch die Explosion gebildeten Wassers) in Prozenten der Bildungswärme von 1 Mol Wasserdampf angegeben. Deren Berechnung geschah mit der erweiterten Gl. (1) unter Einsetzung der weiter unten berechneten spezifischen Wärme des Wasserdampfes und der aus optischen Daten ermittelten spezifischen Wärme und Dissoziation von H_2. Die Dissoziation von H_2O in $\frac{1}{2}O_2 + H_2$ ist bei diesen Versuchen infolge des hohen H_2-Überschusses vollständig zu vernachlässigen. Dagegen spielt die Dissoziation in $OH + \frac{1}{2}H_2$ nach Bonhoeffer und Reichardt[2]) bereits eine, wenn auch sehr kleine Rolle.

Die Verluste liegen zwischen 3 und 7% und nehmen, wie gesagt, mit sinkendem Druck zu.

In der Reihe dieser Explosionen hatten wir auch eine ausgeführt, in der — ebenso wie in den Pierschen Versuchen mit H_2-Überschuß[3]) — die Gase mit Wasserdampf gesättigt waren. Tabelle 3 enthält die Meßdaten.

[1]) Ztschr. physikal. Chem. 79, 513 und 81, 281 (1912).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. 87, 641 (1914).

[1]) Ztschr. f. physikal. Chem., z. Z. im Druck.
[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. (A) 139, 75 (1928).
[3]) Ztschr. Elektrochem. 15, 536 (1909).

Digitized by Google

Tabelle 2.
Die Wärmeverluste der trockenen H_2-Explosionen.

Te	Wärmeverluste in % bei		
	3 at	1 at	0,5 at
2143	3,77	4,35	4,94
2225	3,86	4,42	5,88
2280	3,67	4,78	6,65
2359	3,10	4,65	6,91
2553	3,26	4,45	6,05
2672	3,14	3,30	4,73

Tabelle 3.
Feuchte H_2-O_2-Explosionen mit H_2-Überschuß.

Nr.	Pa in at	Te	m_{H_2}	m_{H_2O}
56 (neu)	1,007	2038	4,170	0,269
166 Pier	ca. 1	2105	4,057	0,101
167 Pier	"	2288	3,398	0,092
168 Pier	"	2515	2,683	0,086

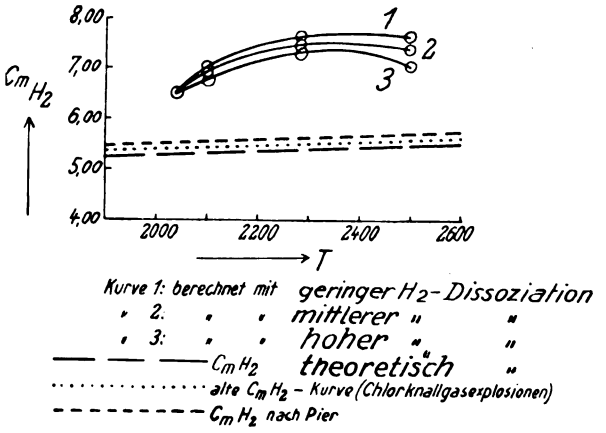


Fig. 2.

Durch rechnerische Kombination dieser „feuchten Explosionen" mit den „trockenen Explosionen" folgt nun zwangsläufig, daß der zugesetzte Wasserdampf die Wärmeverluste vermindert. Nimmt man an, daß die Verluste null oder gleich sind, so sind diese beiden Versuchsreihen miteinander unvereinbar, wie sich etwa in folgender Weise sichtbar machen läßt: Setzen wir die Wärmeverluste formal gleich Null, so können die beiden Reihen unter Eliminierung der spezifischen Wärme von H_2O so kombiniert werden, daß die spezifische Wärme von H_2 aus der Verschiedenheit der überschüssigen Gasmengen und dem Dissoziationsgliede D_{H_2} berechnet werden kann. Figur 2 zeigt, daß die so berechnete spezifische Wärme stets um unmöglich hohe Beträge von der experimentell und theoretisch festgelegten Wertezone abweicht, auch wenn man log Kp_{H_2} um 1,2 variiert[1]). Diese Diskrepanz findet, wie erwähnt, ihre rechnerische Aufklärung darin, daß die Wärmeverluste in feuchten Explosionen kleiner sind als in trockenen.

[1]) Näheres in Ztschr. physikal. Chem. (z. Z. im Druck).

Über die Größe der noch übriggebliebenen Verluste in den feuchten Explosionen geben die folgenden Überlegungen Aufschluß: Pier (l. c.) hatte 2 Reihen von H_2-O_2-Explosionen mit Zusatz von Ar, etwas überschüssigem H_2 und gesättigtem Wasserdampf ausgeführt, beide mit einem Anfangsdruck von 1 at, die eine mit einer Anfangstemperatur von 18° C, die andere bei 53° C, entsprechend Partialdrucken des zugesetzten Wasserdampfes von ca. 15 und ca. 110 mm. Die Partialdrucke des gesamten Wasserdampfes nach erfolgter Umsetzung standen im Verhältnis 1:1,62 bis 1:1,75. Pier fand nun, daß aus beiden Reihen übereinstimmende Werte für die spezifische Wärme von H_2O sich errechneten — dazu mußten natürlich die aus der zweiten Reihe gewonnenen Werte auf die Anfangstemperatur von 18° C umgerechnet werden —, und wir konnten mit Berücksichtigung der neueren Wasserstoffdaten und der in diesen Fällen beträchtlichen Dissoziation von H_2O in $OH + \frac{1}{2}H_2$ diesen Befund bestätigen und verschärfen (wenn auch die neuen Absolutwerte der spezifischen Wärme von H_2O von den Pierschen stark abweichen). Gleichheit der aus beiden Reihen gefundenen spezifischen Wärme von H_2O bedeutet aber, wie eine einfache Rechnung lehrt, daß die Wärmeverluste in beiden Reihen sich wie die Wasserdampfmengen nach der Explosion verhalten müssen, daß sie also in der Reihe mit viel H_2O-Zusatz etwa 1,67 mal so groß sein müssen wie in der H_2O-armen Reihe. (Pier glaubte irrtümlich, sein Befund beweise ohne weiteres die Verlustfreiheit seiner Explosionen.) Man kann nun zeigen, daß diese Proportionalität von Verlust- und H_2O-Menge nur verständlich ist, wenn die Verluste lediglich auf Strahlung beruhen und das Absorptionsvermögen der Gasmenge sehr gering ist. In diesem Falle sollte aber auch das Emissionsvermögen sehr gering und folglich der Wärmeverlust praktisch gleich Null sein.

Nimmt man an, daß die Verluste in den feuchten Explosionen merkliche Beträge haben, so steht ferner die Folgerung aus Piers Versuchen, daß die Verluste durch steigenden H_2O-Zusatz vermehrt werden, in Widerspruch zu unserem Befund, daß die Verluste durch H_2O-Zusatz vermindert werden. Auch hier löst sich die Schwierigkeit durch den Schluß, daß bereits durch einen Zusatz von 15 mm H_2O die Verluste praktisch gleich Null geworden sind. Eine Fehlerabschätzung zeigt, daß die Verluste zumindest unterhalb 1 % liegen müssen. Der Zusatz von H_2O zu dem Gasgemisch stellt also ein Mittel dar, Explosionen, die an sich mit Wärmeverlusten verbunden sind, einen adiabatischen Verlauf zu geben.

Dieses Ergebnis beweist, daß die Pierschen feuchten Explosionen in der Tat geeignet sind, durch Wärmeverluste nicht gefälschte Werte für die spezifische Wärme von Wasserdampf aus ihnen

Digitized by Google

zu berechnen. Wir haben durch zwei eigene Versuche die Lage der Pierschen Explosionen mit Ar-, H_2- und H_2O-Zusatz bestätigt. In Tabelle 4 sind die Meßdaten und die wesentlichen Rechnungsergebnisse zusammengestellt. D_{H_2O} ist der auf die Dissoziation in $OH + \frac{1}{2} H_2$ entfallende Anteil der Wärmekapazität von H_2O.

Tabelle 4.

Explosionen mit Zusatz von Ar, H_2 und H_2O.
Versuche von Pier; Pa = 1 at.

	Nr.	m_{H_2}	m_{H_2O}	m_{Ar}	Te	Cm_{H_2}	D_{H_2}	D_{H_2O}	Cm_{H_2O} beob.	Cm_{H_2O} ber.
Ta = 291	138	0,297	0,169	7,23	2031	5,29	0,15	0,00	8,28	8,15
	135	0,240	0,166	7,30	2043	5,29	0,15	0,00	8,21	8,16
	150	0,987	0,140	5,27	2155	5,33	0,17	0,07	8,38	8,28
	149	0,771	0,123	4,40	2365	5,40	0,37	0,20	8,76	8,49
	147	0,776	0,126	4,31	2377	5,40	0,38	0,20	8,78	8,50
	148	0,685	0,119	4,25	2421	5,42	0,58	0,34	8,71	8,54
	146	0,575	0,115	3,57	2584	5,47	1,11	0,76	8,83	8,68
	145	0,571	0,114	3,54	2591	5,47	1,12	0,76	8,79	8,68
	144	0,546	0,113	3,52	2603	5,47	1,12	0,77	8,82	8,69
Ta = 326	155	0,401	1,033	4,803	2054	5,30	0,17	0,00	8,09	8,17
	152	0,677	0,877	3,254	2246	5,34	0,30	0,14	8,40	8,37
	151	0,627	0,830	3,078	2308	5,39	0,39	0,20	8,57	8,44
	153	0,523	0,835	3,095	2333	5,39	0,46	0,24	8,58	8,46

Neue Versuche; Pa = 1 at, Ta = 291

	Nr.	Pa	m_{H_2}	m_{N_2}	m_{H_2O}	m_{Ar}	Te	Cm_{H_2}	D_{H_2}	D_{H_2O}	Cm_{H_2O} beob.	Cm_{H_2O} ber.
trocken	50	0,996	1,593	0,024	—	5,388	1999	5,29	0,07	0,00	8,78	8,12
feucht	51	0,995	0,259	0,025	0,118	4,837	2445	5,43	1,05	0,63	8,65	8,56
	52	0,975	0,350	0,029	0,103	3,491	2677	5,50	1,74	1,29	8,75	8,75

Figur 3 enthält die aus diesen Versuchen ermittelten Werte der spezifischen Wärme von Wasserdampf. Eine von uns ausgeführte trockene Explosion gibt eine viel zu hohe spezifische Wärme — ein Beweis, daß auch in dieser Versuchsreihe die Trocknung der Gase ein Auftreten von Wärmeverlusten bewirkt. In die Fig. 3 sind ferner eingetragen die Meßwerte von Knoblauch, Raisch und Hausen[1]), die Piersche Kurve und die theoretische Kurve, die der Gleichung

$$\overset{T}{Cm}_{H_2O} = 5{,}96 + \frac{E(2280) + 2\,E(5370)}{T - 291} \qquad (2)$$

entspricht. E (...) ist eine Einsteinfunktion für die Energie einer harmonischen Atomschwingung[2]). In den Klammern stehen die Werte von $\frac{h}{k}\nu = \beta\nu$, die aus den Frequenzen der Absorptionsmaxima von Wasserdampf im Ultrarot berechnet sind. Die nach der Explosionsmethode bestimmten Cm_{H_2O}-Werte liegen im Mittel dicht über der theoretischen Kurve. Das beruht möglicherweise auf der Anharmonität der Atomschwingungen. Doch ist der Unterschied auf alle Fälle so geringfügig (im Mittel

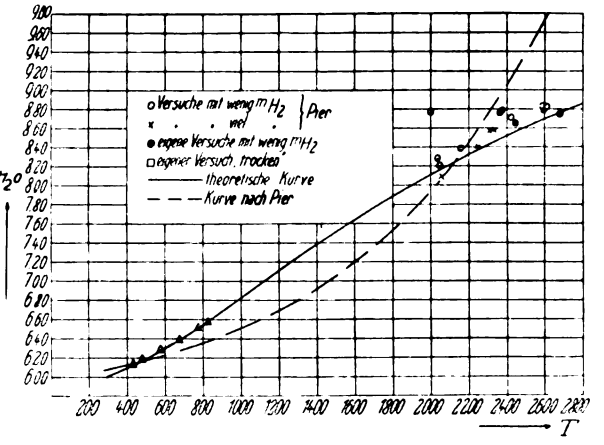


Fig. 3.

lauch, Raisch und Hausen zwischen 150 und 550° C, wie schon Eucken und Fried[1]) bemerkt haben, ebenfalls sehr gut mit Gl. (2) übereinstimmen, ist am Falle des Wasserdampfes die Gültigkeit der theoretischen Formel der spezifischen Wärme über ein Intervall von 2300° bewiesen.

Die Verhinderung der Wärmeverluste durch kleine Mengen zugesetzten Wasserdampfes ist weder durch eine Beeinflussung des Gleichgewichts und

[1]) Tabellen und Diagramme für Wasserdampf 1923.
[2]) Vgl. die Tabellen über diese Funktion in Land.-Börnst. Ergänz.-Bd. 1927, S. 702.

[1]) Ztschr. f. Physik **29**, 36 (1924).

Digitized by Google

der Temperaturstrahlung, noch durch eine solche der Wärmeleitung oder des Absorptionsvermögens der äußeren Gasschichten zu erklären. Auch die Geschwindigkeit des Explosionsvorganges wird durch Zusatz von etwas H_2O nicht merklich beeinflußt. So bleibt uns nur die folgende Vermutung, die der von Garner und Johnson[1]) für ihre CO-O_2-Explosionen entwickelten Theorie verwandt ist: Die Wärmeabgabe der trockenen Gase an die Bombenwand während der Explosion beruht im wesentlichen auf Luminiscenzstrahlung eines frisch gebildeten, energiereichen Zwischenproduktes der H_2O-Kette, als welches nach Bonhoeffer und Haber[2]) wohl nur das OH-Radikal in Frage kommt. Sind nun in der schmalen Reaktionszone von vorneherein normale energiearme H_2O-Moleküle vorhanden, so sind diese bevorzugt imstande, die Energie des OH im Stoß auf sich selbst zu übertragen, bevor sie ausgestrahlt wird, und sie schließlich an die anderen Moleküle als kinetische Energie abzugeben und so dem Gassystem zu erhalten. Eine quantitative Untersuchung des Spektrums von H_2-O_2-Flammen und -Explosionen, die sich bis ins Ultrarot erstreckte, müßte die Entscheidung für oder gegen unsre Vermutung bringen, ist aber unsres Wissens bisher nicht durchgeführt. Weitere Versuche zur Klärung der noch offenen Fragen sind im Gange.

[1]) Phil. Mag. III, 97 (1927) und V, 301 (1928); Journ. of the Chem. Soc. 280 (1928).
[2]) Ztschr. f. physikal. Chem. (A) **137**, 277 (1928).

Herren Bernard Lewis und H. J. Schumacher-Berlin:

DIE THERMISCHE REAKTION ZWISCHEN BROM UND OZON.

A. DER DURCH BROM SENSIBILISIERTE BROMZERFALL.
B. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN EINES BROMOXYDES.

Vorgetragen von H. J. Schumacher.

a) Einleitung.

Die ursprüngliche Problemstellung, die uns später dazu führte, die thermische Reaktion zwischen Brom und Ozon zu untersuchen, war, den Mechanismus des durch belichtetes Brom sensibilisierten Ozonzerfalls aufzuklären. Bonhoeffer[1]) hatte nämlich vor mehreren Jahren gefunden, daß

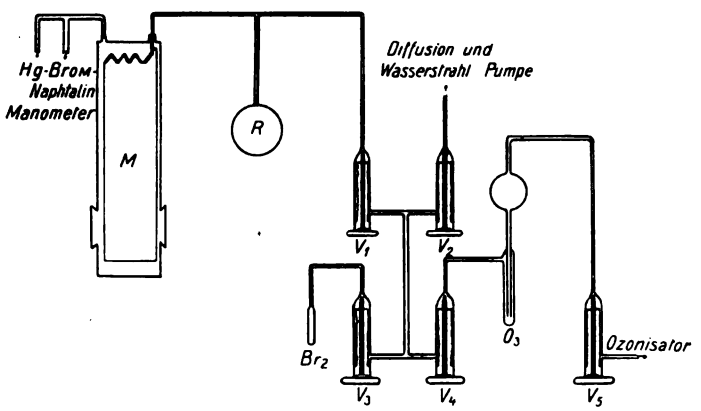


Fig. 1.

bei Licht von der Wellenlänge 406 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$ für jedes von einem Brommolekül absorbierte Lichtquant 20 Ozonmoleküle zerfallen. Die hohe Quantenausbeute deutet nun auf eine Kettenreaktion, andererseits zeigt das verwendete Licht an, daß primär Bromatome entstehen. Es schien uns nun von großem Interesse, diesen Mechanismus näher zu untersuchen, zumal man über den Verlauf des Ozonzerfalls noch sehr wenig weiß. Insbesondere wäre es interessant gewesen, den Einfluß von Fremdgasen und der Wand auf diese Reaktion zu untersuchen.

Der Mechanismus einer photochemischen Reaktion läßt sich aber nur dann eindeutig festlegen, wenn nicht gleichzeitig eine Dunkelreaktion vorhanden ist, oder wenn man den Mechanismus dieser Dunkelreaktion genau kennt. Diese Überlegungen führten uns dazu, zunächst die thermische Reaktion zwischen Brom und Ozon zu untersuchen. Die hierzu verwendete Apparatur zeigt Fig. 1.

Apparatur: Wie bei allen Arbeiten mit Ozon, mußten, um den katalytischen Eigenzerfall des Ozons auszuschließen, an Stelle der gefetteten Hähne Metallventile verwendet werden. Da wir außerdem mit Brom arbeiteten, benutzten wir Membranventile mit Platinsitz und Platinkonus.

Das Reaktionsgefäß R stand in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit einem solchen Ventil und einem Bodensteinschen Quarzspiralmanometer, das als Nullinstrument diente, in Verbindung. Da der Ozonzerfall unter Druckerhöhung vonstatten geht, kann der Fortgang der Reaktion durch Druckbestimmungen verfolgt werden. Die Vorratsgefäße für Brom und Ozon und das Pumpensystem waren in der in der Figur angegebenen Weise angeordnet. Das Reaktionsgefäß befand sich natürlich in einem Thermostaten. Als Thermostatenbad diente Wasser, Eis oder eine Kältemischung.

Die verwendeten Gase: Es wurde reinstes Brom von Kahlbaum benutzt, das in das evakuierte und ausgeheizte Vorratsgefäß destilliert wurde. Das Ozon wurde nach der bewährten Methode von

[1]) Ztschr. Physik **13**, 94.

Digitized by Google

Riesenfeld und Schwab hergestellt und konzentriert. Es war über 95 %.

Vorversuche: Wir glaubten zunächst in Analogie zu dem Verhalten von Chlor-Ozongemischen, in denen bei Temp. unter 30° C der katalytische Zerfall des Ozons durch Chlor gehemmt wird, daß die Dunkelreaktion zwischen Brom und Ozon sehr klein wäre, zumal unser Ozon nur einen sehr kleinen Eigenzerfall besaß. — 100 mm Ozon zeigten in 12 Stunden ca. 1 mm Druckzunahme. — Infolgedessen wurden die ersten Versuche mit größeren Mengen Brom (40 bis 80 mm) und 50 bis 100 mm Ozon ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei 20° C der größte Teil des Ozons innerhalb weniger Minuten zerfallen war. Wir haben hierauf mit weniger Brom (0,75 bis 3 mm) und ca. 15 bis 75 mm Ozon gearbeitet. Es zeigte sich, daß bei 20° C immer, sobald mehr als 25 mm Ozon zugegen waren, Explosionen auftraten, und zwar innerhalb von $^1/_4$ bis 3 Minuten, nachdem das Ozon zugegeben war. Die Zeit, nach der Explosion eintrat, war bei kleinem Bromgehalt am kürzesten. Große Drucke von indifferenten Fremdgasen können die Explosionen verhindern. Durch die Annahme von Kettenreaktionen kann man dieses Verhalten zwanglos erklären. Es erinnert dies an Versuche von Hinschelwood, der den Einfluß kleiner Mengen von NO_2 auf die Explosionstemperatur von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen untersucht hat. Für die Konzentration des NO_2 gibt es hierbei eine untere und obere Grenze, innerhalb deren es von Einfluß auf die Explosion ist. Wir haben die Explosionsgrenze von Brom-Ozongemischen nicht näher bestimmt, da das Ziel unserer Arbeit in anderer Richtung lag.

Auf Grund dieser Beobachtungen haben wir die übrigen Versuche bei tieferer Temperatur ausgeführt. Es zeigte sich, daß bereits wenige Grade tiefer der Reaktionsverlauf ein ganz anderer war. Vor allem waren die Versuche exakt reproduzierbar und verliefen mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt der thermische Zerfall des Chlordioxyds, bei dem bereits wenige Grade über der Temperatur, wo die Reaktion meßbar ist, Explosionen auftreten.

Die Versuche: Die Versuche wurden stets so ausgeführt, daß zunächst der gewünschte Druck an Brom in das Reaktionsgefäß gegeben und dann Ozon eingelassen wurde. Bei Bromdrucken unter 3 mm Hg wurde ein Gemisch von Brom und Sauerstoff eingelassen, das dann bis auf den gewünschten Partialdruck des Broms abgepumpt wurde. Der Verlauf der Versuche bei tieferen Temperaturen ist kurz der folgende. Die Reaktion beginnt mit kleiner Druckänderung. Bei Temperaturen unter 7° C tritt in der Regel eine Druckverminderung, bei höheren Temperaturen sofort Druckerhöhung auf. Nach kurzer Zeit, die von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängt, bildet sich ein weißer Beschlag an der Wand, der sich von einzelnen Zentren aus über die ganze Wand ausbreitet. Nach einer gewissen Zeit, die bei 12° C in 2 bis 3 Minuten, bei 0° C in 20 bis 30 Minuten erreicht wird, nimmt die Geschwindigkeit einen

Versuch 1.

Quarz: I: 1,10 T: 7,3° C

$Br_2 = 2{,}9$ mm; $O_3 = 94{,}2$ mm; $O_2 = 90{,}2$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	k × 10
0^{00}	175,2	—	—
11^{48}	182,2	0,60	—
16^{18}	184,1	0,43	1,46
26^{07}	188,5	0,44	1,50
30^{51}	190,6	0,44	1,50
40^{55}	195,0	0,43	1,46
45^{45}	197,1	0,43	1,46
50^{06}	198,9	0,41	1,40
53^{55}	200,9	0,50	—
56^{06}	207,0	2,95	—
57^{05}	214,0	7,00	—
∞	217,2	—	—

k mittel = $1{,}46 \times 10^{-1}$

Versuch 2.

Glas 3 : 5 T: 7,1° C

$Br_2 = 1{,}5$ mm; $O_3 = 58{,}2$ mm; $O_2 = 2{,}0$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	k × 10
0^{00}	61,7	—	—
9^{45}	62,1	0,04	—
24^{35}	64,4	0,16	1,08
32^{02}	66,0	0,22	1,50
49^{07}	69,0	0,18	1,20
60^{00}	71,2	0,20	1,38
70^{24}	73,5	0,22	1,49
91^{36}	77,6	0,21	1,41
98^{36}	79,7	0,24	1,62
107^{24}	81,4	0,22	1,45
109^{26}	83,0	0,82	—
111^{29}	88,9	2,8	—
∞	100,8	—	—

k mittel = $1{,}41 \times 10^{-1}$

Versuch 3.

Glas 3 : 5 T: 7,1° C

$Br_2 = 9{,}0$ mm; $O_3 = 102{,}0$ mm; $O_2 = 100{,}0$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	k × 10
0^{00}	221,0	—	—
2^{06}	222,2	0,6	—
5^{17}	228,2	1,9	—
8^{18}	232,0	1,25	1,40
10^{12}	234,2	1,16	1,30
12^{28}	236,8	1,14	1,28
16^{14}	240,9	1,07	1,20
19^{53}	245,4	1,24	1,40
22^{03}	250,1	2,20	—
23^{55}	248,9	10,0	—
24^{47}	250,2	1,50	—
∞	252,0	—	—

k mittel = $1{,}32 \times 10^{-1}$

Digitized by Google

Versuch 4.

Quarz: 1 : 1,10 T: 7,6° C
$Br_2 = 0{,}30$ mm; $O_3 = 56{,}5$ mm; $O_2 = 17{,}3$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \times 10$
0^{00}	74,1	—	—
33^{45}	76,3	0,065	—
64^{25}	77,8	0,049	1,63
104^{45}	99,7	0,047	1,57
354^{45}	111,3	0,046	1,53
431^{00}	114,9	0,047	1,57
499^{00}	118,0	0,046	1,53
1129^{00}	122,1	0,006	—

k mittel $= 1{,}57 \times 10^{-1}$

Versuch 5.

Glas 3 : 1 T: 7,0° C
$Br_2 = 2{,}9$ mm; $O_3 = 64{,}4$ mm; $O_2 = 0{,}2$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \times 10$
0^{00}	67,5	—	—
6^{55}	67,5	—	—
11^{37}	69,1	0,34	1,20
21^{10}	72,0	0,31	1,10
31^{25}	75,2	0,31	1,10
42^{25}	78,8	0,34	1,20
53^{46}	82,9	0,36	1,26
58^{58}	84,8	0,37	1,30
63^{25}	90,5	1,30	—
64^{38}	97,3	6,00	—
69^{38}	98,9	0,3	—
∞	99,7	—	—

k mittel $= 1{,}20 \times 10^{-1}$

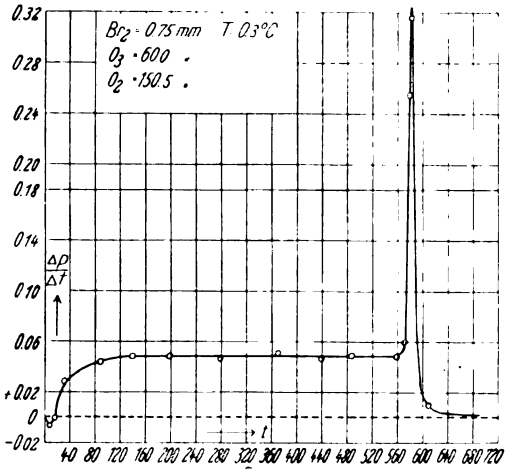


Fig. 2.

konstanten Wert an und verbleibt so, bis der größte Teil des Ozons verbraucht ist, um dann plötzlich stark anzusteigen und auf Null herabzusinken. Mit dem starken Ansteigen der Geschwindigkeit gegen Ende der Reaktion ist gleichzeitig ein Verschwinden des Beschlages verknüpft, das in seinem Verlauf an das Schmelzen einer dünnen Paraffinschicht erinnert. Es treten an einzelnen Teilen der Wand schwarze Stellen auf, die sich dann schnell ver-

Versuch 6.

Glas 3 : 5 T: 7,1° C
$Br_2 = 3{,}0$ mm; $O_3 = 81{,}4$ mm; $O_2 = 300{,}0$ mm

t	P_{total}	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \times 10$
0^{00}	387,4	—	—
11^{52}	389,3	0,17	—
19^{30}	391,9	0,33	1,10
28^{42}	395,5	0,39	1,30
36^{41}	399.1	0.45	1,50
44^{45}	402,7	0,45	1,50
52^{18}	406,0	0,44	1,47
57^{17}	408,2	0,44	1,47
60^{51}	409,9	0,48	1,53
68^{08}	413,7	0,52	—
69^{45}	421,5	4,8	—
70^{25}	427,0	8,0	—
∞	428,1	—	—

k mittel $= 1{,}42 \times 10^{-1}$

größern. Ist aller Beschlag verschwunden, so ist auch praktisch alles Ozon zerfallen.

Fig. 2 zeigt den Verlauf eines Versuches bei 0° C. Auf der Ordinate ist die Reaktionsgeschwindigkeit in mm Druck/min., auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Das Maximum ist in verkleinertem Maßstab 1:2 eingezeichnet. Im Maximum kann die Geschwindigkeit bis zu 50mal größere Werte annehmen als der Normalgeschwindigkeit entspricht. Bei höheren Temperaturen ist der Verlauf im wesentlichen der gleiche, nur kann dann die Geschwindigkeit vor dem konstanten Teil größer sein als dort.

Wir haben nun die Konzentration von Brom und Ozon variiert und auch Versuche mit Zusatzgasen (O_2 und H_2) gemacht. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit — gemeint ist der konstante Teil — proportional mit der Bromkonzentration verläuft. Versuch 3 und 4.

In den angegebenen Versuchen bedeutet: Glas ein Reaktionsgefäß aus Glas, Quarz ein solches aus Quarz. Die Zahlen dahinter geben das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wieder. Es bedeuten Br_2 die Anzahl mm an Brom, O_3 die an Ozon, O_2 die an Sauerstoff bei der angegebenen Temperatur. t ist die Zeit in Minuten, P_{total} der Gesamtdruck, $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ die Reaktionsgeschwindigkeit in mm Hg/Min. k ist die nach der Gleichung

$$+\frac{dp}{dt} = k\,[Br_2]$$

berechnete Konstante.

Wir haben die Bromkonzentration im Verhältnis 1 : 100 (0,3 mm bis 30 mm Br_2) variiert und die Gesetzmäßigkeit blieb erhalten. Es zeigte sich des weiteren, daß Ozon und Fremdgase ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind (Versuch 5 und 6). Die Einwirkung der Wand haben wir ebenfalls untersucht, indem wir die Reaktion in Gefäßen von Glas und Quarz vonstatten

Digitized by Google

gehen ließen und bei gleichem Gefäßmaterial das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen änderten. In allen Fällen erhielt man innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Konstanten (Versuch 1 bis 6).

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt bei 0^0 C 3,05 für 10^0, entsprechend einer Aktivierungswärme von 16500 cal.

Aus allen diesen Ergebnissen folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, abgesehen von der Induktionsperiode und dem Teil, in dem das Oxyd zerfällt, proportional der zu Reaktionsbeginn vorhandenen Bromkonzentration verläuft. Da nun, sobald aller Beschlag gebildet ist, und nur dann bleibt die Geschwindigkeit konstant, kein Brom mehr verschwindet, verläuft die Geschwindigkeit für eine bestimmte Bromkonzentration nach einer Gleichung der nullten Ordnung. Die Erklärung für diesen überaus merkwürdigen Reaktionsverlauf bereitete uns zunächst große Schwierigkeiten. Denn da sich festes Bromoxyd abscheidet, verschwindet praktisch alles Brom aus dem Gasraum. Wie wir später bei der Darstellung des Bromoxyds zeigen werden, ist tatsächlich kein freies Brom vorhanden. Man kann also sagen, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Menge des gebildeten Bromoxydes.

Um eine homogene Gasreaktion anzunehmen, hätte man also fordern müssen, daß für jede gebildete Bromoxydmolekel eine ganz bestimmte Anzahl von Molekeln einer flüchtigen Bromverbindung entstehen, die monomolekular zerfallen und sich momentan durch Reaktion mit Ozon zurückbilden. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich, und wir konnten auch direkt zeigen, daß keine Gasreaktion in Frage kommt. Wir haben nämlich, während die Reaktion bei einer bestimmten Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit verlief, einen Teil des Ozonsauerstoffgemisches abgepumpt und frisches Ozon zugelassen und nunmehr die Geschwindigkeit gemessen. Wir haben dies mehrere Male hintereinander wiederholt, aber stets annähernd die ursprüngliche Geschwindigkeit gefunden. Wäre der Ozonzerfall auf Konto des Zerfalls einer Bromverbindung im Gasraum zu setzen, so hätte die Geschwindigkeit in dem Maße abnehmen müssen, in dem das Gas abgepumpt wurde.

Es ist auch nicht möglich, anzunehmen, daß die Verdampfung des Oxydes eine Rolle spielt, denn in diesem Falle könnte man keine Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Menge des Oxydes erwarten. Man müßte vielmehr eine Abhängigkeit von der Oberfläche finden. Aus den gleichen Gründen kann man keine Gleichgewichtsreaktion feste Phase-Gas zur Erklärung des Vorganges heranziehen.

Man muß hiernach also annehmen, daß in der festen Phase eine unimolekulare Reaktion stattfindet. Bei dieser Reaktion muß freier Sauerstoff entstehen und ein Rest verbleiben, der mit Ozon unter Bildung des ursprünglichen Oxydes weiter reagiert. Da das Oxyd, wie wir noch sehen werden, sehr kompliziert gebaut ist, und wie seine große Zerfallsgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Ozon zeigt, sehr unbeständig ist, ist eine solche Reaktion vielleicht eher verständlich.

Wie der Mechanismus im einzelnen verläuft, wie vor allem im Innern eines Kristalles zerfallene Moleküle zurückgebildet werden, ob durch Austausch mit benachbarten Molekülen oder durch Reaktion mit Ozon, das diffundiert, darüber können wir keine bestimmten Angaben machen. Doch glauben wir, daß der Reaktionsverlauf sich nur auf diese oder eine ähnliche Weise deuten läßt.

Des weiteren glauben wir aus diesen Ergebnissen schließen zu müssen, daß es nicht zweckmäßig ist, die photochemische Reaktion zwischen Brom und Ozon näher zu untersuchen. Denn infolge der Oxydbildung wird es kaum möglich sein, eindeutige Aussagen über den Mechanismus der Reaktion machen zu können.

b) Darstellung und Eigenschaften des Bromoxydes.

Über die Darstellung und die Eigenschaften des Bromoxydes soll nur das Wesentlichste mitgeteilt werden. Die Vorschriften zur Darstellung des Oxydes ergeben sich ohne weiteres aus den Beobachtungen bei den kinetischen Versuchen. Man verfährt am besten so, daß man bei -5 bis $+10^0$ C zu ca. 3 bis 15 mm Br_2 die 5- bis 10-fache Menge Ozon zugibt. Das Oxyd setzt sich dann als weißer flockiger Beschlag an der Wand ab. Bei -5^0 dauert der Prozeß ca. 1 Std., bei 10^0 nur 5 bis 20 Min. Will man das Oxyd längere Zeit halten, so muß man stark kühlen. Unterhalb von -80^0 C ist es tagelang haltbar. Bei der Darstellung müssen die Temperaturen und die Mengen von Brom und Ozon ziemlich genau eingehalten werden. Ist die Temperatur zu hoch, oder zu viel Brom oder Ozon zugegen, so können leicht heftige Explosionen auftreten, da bei der Bildung des Oxydes offenbar Zwischenprodukte auftreten, die den Ozonzerfall stark katalysieren. Ist weniger als die fünffache Menge an Ozon vorhanden, so bildet sich häufig kein Oxyd; denn die Bildung des Oxydes benötigt schon doppelt so viel Ozon wie Brom, außerdem zerfällt noch während des Bildungsprozesses mindestens die gleiche Menge an Ozon.

Das Oxyd tritt in zwei Modifikationen auf. Der Umwandlungspunkt liegt bei 35^0 C $\pm 3^0$. Durch mehrstündiges Abkühlen auf -40^0 C erhält man das Oxyd in feinen, weißen Nadeln, die erheblich beständiger sind als die andere Modifikation. Der sensibilisierte Ozonzerfall verläuft bei Anwesenheit dieses Stoffes als Wandbeschlag mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei Anwesenheit der anderen Modifikation.

Digitized by Google

Die prozentische Zusammensetzung des Oxydes haben wir in der Weise bestimmt, indem wir das Oxyd auf ca. —80° C abkühlten, dann Ozon und Sauerstoff abpumpten, darauf das Oxyd zerstörten und den Enddruck bestimmten. Da der Bromdruck bekannt war, ließ sich hieraus ohne weiteres das Verhältnis Brom : Sauerstoff bestimmen. Des weiteren haben wir noch das Oxyd in Wasser gelöst und das chemische Verhalten der Lösung untersucht. Wir haben dies so gemacht, daß wir zunächst das Oxyd sich in einem zylindrischen Gefäß mit capillarem Ansatz bilden ließen, dann ausfroren, Ozon und Sauerstoff abpumpten, hierauf das Gefäß von der Apparatur abschmolzen und unter Wasser öffneten. Es zeigte sich, daß sich das Oxyd leicht in Wasser unter Bildung einer Säure löste. Freies Brom war nicht vorhanden, desgleichen keine Bromionen. Die Titration mit Baryt zeigte, daß mehr Wasserstoffionen vorhanden waren als dem Brom entspricht. Die wäßrige Lösung schied aus saurer KJ-Lösung Jod ab, und zwar besonders gut beim Erwärmen. Die Jodabscheidung schien autokatalytisch anzulaufen. Der Oxydationswert der Lösung wurde durch Titration des abgeschiedenen Jods bestimmt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate wieder.

Es bedeutet Br_2 die Anzahl mm Brom, mit denen der Versuch gemacht wurde. $Br_2 : O_2$ (Gasanalyse) den aus der Gasanalyse für dieses Verhältnis gefundenen Wert; $H^+ : Br$ das durch Titration mit Baryt gefundene Verhältnis von Wasserstoffionen zu Brom; $Br_2 : O_2$ (Oxydationswert) den durch Titration des aus saurer KJ-Lösung ausgeschiedenen Jods bestimmten Oxydationswert im Verhältnis zum Brom.

Tabelle.

Br_2	Gasanalyse $Br_2 : O_2$	$Br : H^+$	Oxydationswert $Br_2 : O_2$
6,1	1 : 2,83	—	—
5,6	1 : 2,70	—	—
9,4	1 : 2,70	—	—
7,9	1 : 2,69	—	—
7,8	1 : 2,70	—	—
6,7	1 : 2,69	1 : 1,40	1 : 2,69
7,8	1 : 2,67	1 : 1,35	1 : 2,43
8,6	1 : 2,71	1 : 1,39 1 : 1,21 1,32	1 : 2,55 2,25
Mittel:	1 : 2,70	1 : 1,34	1 : 2,48
Formel:	$(Br_8O_8)_2$	$H_4Br_8O_8$	

Dem Oxyd kommt hiernach die Formel zu $(Br_8O_8)_n$, während die Säure von der Zusammensetzung $H_4Br_8O_8$ sein müßte. Nach der Zusammensetzung des Oxydes sollte man eine Säure von der Formel $H_4Br_8O_{10}$ erwarten. Es ist nun sicher, daß derartige komplizierte Säuren nicht beständig sind. Nimmt man folgenden Zerfall an:

$$H_4Br_8O_{10} \rightarrow 2\,HBrO_3 + H_2BrO_4,$$

so erhält man also neben der ziemlich beständigen Bromsäure eine Säure, die in Analogie zu ähnlich gebauten Säuren, z. B. H_2MnO_4, sicherlich in saurer Lösung weiter zerfällt. Nimmt man einen Zerfall an, der Sauerstoff entwickelt, etwa:

$$2\,H_4BrO_4 \rightarrow HBr + HBrO_3 + H_2O + 2\,O_2,$$

so erhält man Resultate, die mit dem gefundenen Oxydationswert in Einklang stehen.

Berlin, Phys.-Chem. Institut der Universität, im Mai.

DISKUSSION.

Herr B. Lewis-Berlin: Ich möchte noch den Punkt besonders betonen, daß die Geschwindigkeit des durch Brom sensibilisierten Ozon-Zerfalls nur reproduzierbar ist, wenn das Oxyd an den Wänden der Gefäße schon gebildet ist. Wenn dies aus unbekannten Gründen nicht stattgefunden hat, verläuft die Geschwindigkeitskurve sehr merkwürdig. Wenn es zum Beispiel zur Bildung des Oxydes nicht kam, so waren mehrere Maxima, zuweilen sehr scharfe, zu beobachten. Es schien so, als ob lange Reaktionsketten sich bildeten, die dann plötzlich abbrachen. Diese Maxima und damit die Längen der Reaktionsketten waren so beträchtlich, daß es manchmal zu einer Explosion führte bei einer Temperatur, wo wir gewöhnlich keine Explosionen beobachteten. Unsere Beobachtungen zeigen nun, daß dies nicht auf die Gefäßwände zurückzuführen ist, denn sehr viel verschiedene Gefässe gaben gute normale Ergebnisse. Es ist eher wahrscheinlich, daß dieser merkwürdige Verlauf durch Verunreinigungen eingetreten ist, wie einige Versuche angezeigt haben.

Eine interessante Beobachtung haben wir bei einigen Explosionen bei 30° C gemacht. Verdünnung des Ozons mit Sauerstoff hatte keinen Effekt auf das Eintreten der Explosionen, solange der Druck des Sauerstoffs nicht zu hoch war. Wenn diese Grenze erreicht war, traten keine Explosionen mehr auf. Statt dessen trat ein sehr rascher Zerfall des Ozons ein. Dies deutet auf eine Zerstreuung der Reaktionsenergie als Schwingungsenergie der fremden Moleküle. Die Schwingungs-Niveaus des Sauerstoffs sind diesem Effekt günstig.

Herr Zintl-Freiburg i. Br.: Ist das vom Vortragenden gefundene Bromoxyd flüchtig? Nach unseren Versuchen scheint ein flüchtiges und relativ beständiges Oxyd zu existieren.

Antwort des Vortragenden: Das von uns beschriebene Bromoxyd ist nur in Gegenwart von Ozon beständig. Bei Abwesenheit von Ozon verdampft und zerfällt es schnell in Brom und Sauerstoff, wie ja durch das steile Maximum gegen Ende der Reaktion zwischen Brom und Ozon angezeigt wird. Das von Ihnen gefundene Bromoxyd, das ja auch auf ganz anderem Wege dargestellt wird, muß eine andere Zusammensetzung haben und nicht in Gegenwart von Ozon beständig sein. Wir nehmen an, daß die Bildung des von uns angegebenen, kompliziert gebauten Bromoxyds über Zwischenprodukte führt. Es ist durchaus möglich und wahrscheinlich, daß dies mit dem von Ihnen entdeckten Oxyd identisch ist.

Digitized by Google

Herren H. J. Schumacher und G. Sprenger-Berlin:

NITRYLCHLORID: BILDUNG UND THERMISCHER ZERFALL.

EIN EXPERIMENTELLER BEITRAG ZUR THEORIE DER MONOMOLEKULAREN REAKTIONEN.

Vorgetragen von G. Sprenger.

I. Bildung und Eigenschaften des Nitrylchlorids.

Beim Einleiten von Ozon in gasförmiges Nitrosylchlorid bemerkten wir das Verschwinden dessen gelber Farbe als Anzeichen für eine stattfindende Reaktion. Die hierbei erfolgende Drucksteigerung bis zur vollständigen Entfärbung war — bei Verwendung reinen Ozons — von demselben Betrag wie der der angewendeten Menge Nitrosylchlorid. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes wurde der bei der Reaktion gebildete Sauerstoff durch eine auf -115^0 gekühlte Ausfrierfalle fortgepumpt. Das zurückgebliebene Kondensat war eine wasserhelle Flüssigkeit, die nicht Chlor oder die Lösung von Stickoxyden in Chlor sein konnte. Nach ihrem Verdampfen war der Druck derselbe wie der des angewendeten Nitrosylchlorides. Schon diese Tatsachen beweisen die Reaktion

$$NOCl + O_3 = NO_2Cl + O_2,$$

und für das Reaktionsprodukt die Zusammensetzung

$$NO_2Cl.$$

Zur Bestimmung der Temperatur merklicher Zersetzung und der beim Zerfall entstehenden Produkte erhitzten wir das Nitrylchlorid, welche Bezeichnung in der älteren Literatur für diese Verbindung sich findet. Schon bei 120^0 C machte sich eine nicht durch die Temperatursteigerung bewirkte Druckerhöhung geltend. Nachdem bei 160^0 kein weiterer Druckanstieg mehr eintrat, fand sich für den auf die Ausgangstemperatur extrapolierten Enddruck ein gegen den Anfangsdruck um $50\,\%$ erhöhter Wert. Das Gefäß war durch Bildung von NO_2 dunkelbraun gefärbt. Der Zerfall war nach der Gleichung

$$2\,NO_2Cl = 2\,NO_2 + Cl_2$$

vollständig verlaufen.

Von den Eigenschaften des Nitrylchlorids seien kurz erwähnt: Siedepunkt; $-15{,}0^0$ C. Der Schmelzpunkt liegt unterhalb -115^0. — Ausführliche Angaben werden in Kürze an anderer Stelle erfolgen[1]).

II. Messung der Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls.

Zur Verfolgung der unter Molzahlvermehrung verlaufenden Zerfallsreaktion benutzten wir die Druckzunahme und bedienten uns eines Quarzspiralmanometers nach Bodenstein. Zum Verschluß der Reaktionsgefaße wurden wegen der Agressivität des Nitrylchlorides nicht Fetthähne, sondern Metallventile verwendet.

[1]) Ztschr. anorg. u. allgem. Chemie **182**, 139 (1929).

Die Messungen ergaben, daß der Zerfall nach erster Ordnung vor sich geht, wie die nach der integrierten Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechneten Konstanten zeigen, die innerhalb eines Versuches im Bereich der Fehlergrenze von gleichem Betrag sind. Doch ändert sich ihr Absolutwert mit Änderung der Anfangskonzentration des NO_2Cl in dem Sinne, daß bei ihrer Vergrößerung für die Konstanten ein höherer Wert erhalten wird. Tabelle 1 zeigt zwei Versuche im

Tabelle 1.

$T = 140^0$ C.

Versuch 19.

$P_{tot.} = 10{,}02$ mm, $p_{NO_2Cl} = 10{,}00$ mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	$p_{NO_2Cl\ zerf.}$	$k \times 10^3$
0	10,02	0,04	—
28,58	10,98	1,96	7,55
69,58	12,01	4,02	7,26
119,58	12,92	5,84	7,79
191,6	13,91	7,82	8,95
∞	15,00	10,00	—

$k_{mittel} = 7{,}89 \times 10^{-3}$

Versuch 37.

$P_{tot.} = 268{,}0$ mm, $p_{NO_2Cl} = 242{,}6$ mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	$p_{NO_2Cl\ zerf.}$	$k \times 10^3$
0	268,0	50,6	—
4,13	288,3	91,2	58,0
10,40	311,1	136,8	56,6
18,72	330,1	174,8	53,6
32,75	347,7	210,0	52,3
51,75	358,2	231,0	54,4
∞	364,0	242,6	—

$k_{mittel} = 55{,}0 \times 10^{-3}$

Extremfall der angewendeten Konzentrationen bei 140^0. Die Konstanten k sind bis zu einem Umsatz von $90\,\%$ konstant, also durchaus nicht vom NO_2Cl-Partialdruck abhängig.

Daß es sich bei dieser Reaktion um eine homogene Gasreaktion handelt, erweist sich daraus, daß bei Versuchen, in denen das Verhältnis Oberfläche zu Volumen wie 1 : 3 geändert wurde, eine Veränderung der Geschwindigkeit nicht festzustellen war. Bei dem von Lenher und dem einen von uns[1]) untersuchten, an der Gefäßwand erfolgendem Zerfall des Bromphosgens hatten dieselben Gefäße, mit denen diese Versuche ausgeführt sind, eine Geschwindigkeitsänderung streng im Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ergeben. Es besteht also kein Zweifel, daß der Nitrylchloridzerfall eine homogene Gasreaktion ist.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse sämtlicher ausgeführter Versuche aufgetragen. Auf der Abszisse

[1]) S. Lenher und H. J. Schumacher: Ztschr. physikal. Chem. **135**, 85 (1928).

Digitized by Google

sind die Logarithmen der Anfangsdrucke an NO_2Cl, auf der Ordinaten die Logarithmen der Konstanten der einzelnen Versuche aufgetragen. Die drei Punktreihen geben die Ergebnisse von Versuchen bei 130°, 140° und 150° C wieder. Die Isothermen zeigen sich als Geraden mit — innerhalb der Fehlergrenze — gleicher Neigung, die aber kleiner als 45° ist, welche einem bimolekularen Verlauf entspräche. Aus alledem müssen wir schließen, daß der Zerfall des Nitrylchlorids quasi-monomolekular erfolgt, und daß bei den untersuchten Konzentrationen wir uns in dem Übergangsgebiet befinden, in dem die Geschwindigkeit des Zerfalls allmählich von erster zu zweiter Ordnung übergeht. Die Theorie der monomolekularen Reaktionen nach Rice und Ramsperger[1]), L. St. Kassel[2]) und Polanyi und Wigner[3]) ist damit auch an dem Zerfall einer so einfachen Molekel wie der des Nitrylchlorids in wesentlichen Punkten qualitativ bestätigt. Und zwar beginnt die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion — ganz im Sinne der Theorie — schon bei viel höheren Drucken als bei den sonst bekannten Zerfällen viel komplexerer Molekeln hat festgestellt werden können.

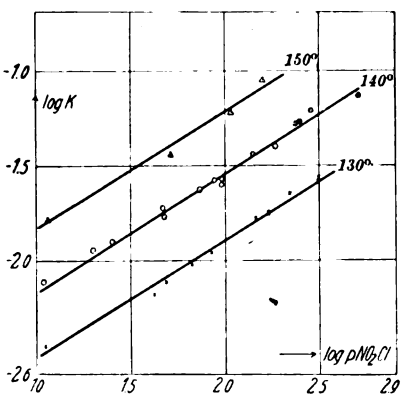


Fig. 1.

Von einer quantitativen Prüfung der Theorie wollen wir indes noch absehen, da uns aus den bisherigen Messungen nicht alle zu einer willkürfreien Darstellung benötigten Daten zugänglich geworden sind. Insbesondere haben wir die wirklich monomolekulare, druckunabhängige Konstante k_∞, die erst bei Drucken von mehreren Atmosphären zu erwarten ist, noch nicht bestimmen können. Ebenso läßt sich aus dem ermittelten Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit nur ein angenäherter Wert für die Aktivierungswärme berechnen. Durch weitere Variation der Konzentration des NO_2Cl wollen wir versuchen, die fehlenden Daten zu ermitteln.

III. Der Einfluß der Reaktionsprodukte und von Fremdgasen auf die Geschwindigkeit des Zerfalls.

Die Erhaltung des monomolekularen Verlaufs der Reaktion innerhalb eines Versuchs legt es nahe — wenn man von einer Übertragung der bei der Reaktion freiwerdenden Energie durch Resonanz absieht — den Reaktionsprodukten einen Einfluß auf die Aktivierung der Nitrylchloridmolekeln zuzuschreiben. Diesen Einfluß festzustellen, sind Versuche unternommen worden, von denen einige in Tabelle 2 verzeichnet sind.

Tabelle 2.
T = 140° C.

Versuch 31.
$P_{tot.}$ = 104,5 mm p_{NO_2Cl} = 96,3 mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	p_{NO_2Cl} zerf	$k \times 10^3$
0	104,5	16,4	—
9,12	113,2	33,8	26,9
19,22	120,5	48,4	26,4
32,5	127,5	62,4	25,9
65,0	137,1	81,6	25,6
123,0	142,9	93,2	26,6
∞	144,5	96,4	—

$k_{mittel} = 26{,}5 \times 10^{-3}$

Versuch 32.
Mit Reaktions-Produkten von Versuch 31.
$P_{tot.}$ = 238,2 mm, p_{NO_2Cl} = 88,4 mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	p_{NO_2Cl} zerf.	$k \times 10^3$
0	238,2	10,6	—
6,93	249,2	32,6	47·9
17,25	258,4	51,0	38,7
25,53	263,5	61,2	38.0
38,3	268,8	71,8	38,8
60,9	273,5	81,2	36,3
∞	277,2	88,6	—

$k_{mittel} = 39{,}9 \times 10^{-3}$

Versuch 24.
Zusatz von 203 mm NO_2.
$P_{tot.}$ = 291,7 mm, p_{NO_2Cl} = 80,2 mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	p_{NO_2Cl} zerf.	$k \times 10^3$
0	291,7	17,0	—
4.95	297,4	28,4	40,2
12,2	303,7	41,0	38,5
21,6	309,6	52,8	38,1
35,6	315,6	64,8	40,0
76,3	321,9	77,4	42,4
∞	323,3	80,2	—

$k_{mittel} = 40{,}0 \times 10^{-3}$

Versuch 31 ist in normaler Weise ausgeführt worden und dient nur als Vergleich zu Versuch 32. In diesem wurde zu den Reaktionsprodukten von Versuch 31 weiteres Nitrylchlorid in angegebener Menge hinzugefügt. Das Ergebnis war, daß in ihm die Geschwindigkeit bedeutend höher ausfiel als in Versuch 31. Sie war so groß, wie sie nach

[1]) Rice und Ramsperger: Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927); **50**, 617 (1928).
[2]) L. St. Kassel: Journ. physical. Chem. **32**, 225 (1928); Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1344 (1928).
[3]) Polanyi und Wigner: Ztschr. physikal. Chem. **139**, 439 (1928) (Haber-Band).

Digitized by Google

Versuch 29.
Zusatz von 199,7 mm Cl_2.
$P_{tot.} = 292{,}4$ mm, $p_{NO_2Cl} = 84{,}0$ mm.

$t_{Min.}$	$P_{tot.}$	p_{NO_2Cl} zerf.	$k \times 10^3$
0	292,4	17,4	—
9,75	300,9	34,4	25,9
20,58	308,8	50,2	35,6
30,40	314,2	61,6	39,1
47,58	319,0	70,6	31,5
107,3	324,6	81,8	27,9
∞	325,7	84,0	—

$k_{mittel} = 30{,}0 \times 10^{-3}$

der Summe der in beiden Versuchen verwendeten NO_2Cl-Konzentrationen zu erwarten war. Der Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Geschwindigkeit ist also $^2/_3$ so groß wie der des Nitrylchlorids, wie schon aus dem vom NO_2Cl-Partialdruck unabhängigen monomolekularen Verlauf des Zerfalls in den einzelnen Versuchen hervorgeht.

Versuch 24 und 29 sind mit gleichen Mengen Nitrylchlorid, der eine aber unter Zusatz von 200 mm NO_2, der andere mit derselben Menge Cl_2 ausgeführt. Wie auch weitere Versuche bestätigt haben, setzt NO_2 die Geschwindigkeit um einen viel höheren Betrag herauf als Cl_2, das nur bei großen Zusätzen von etwa dem 3- bis 4 fachen des Nitrylchloriddruckes eine merkliche Geschwindigkeitserhöhung bewirkt. Von den Reaktionsprodukten hat also vor allem das NO_2 die Fähigkeit, die Geschwindigkeit zu erhöhen. Diese Feststellung ist wieder in Übereinstimmung mit Befunden von Hinshelwood, der bei den Untersuchungen der Zerfälle des Dimethyl-[1]) und Diäthyläthers[2]) und des Propionaldehyds[3]) zeigte, daß vor allem der Wasserstoff unter den Zerfallsprodukten dieser Stoffe geeignet war, die Geschwindigkeit zu erhöhen. Doch möchten wir noch einmal betonen, daß auch das Chlor, in größeren Mengen dem Nitrylchlorid zugesetzt, eine merkliche Geschwindigkeitssteigerung erwirkt.

Beim Vergleich nun der Geschwindigkeitserhöhung durch die Reaktionsprodukte im Gemisch und der durch NO_2 allein ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß gleiche Mengen einmal eines Gemisches von NO_2 und Cl_2 im Verhältnis 2 : 1 und andermals reinen Stickdioxyds unter sonst gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit in der Weise beeinflussen, daß das Gemisch von NO_2 und Cl_2 die größere Geschwindigkeit hervorruft. Merkwürdig deshalb, weil anzunehmen wäre, daß ein Drittel des Gemischs, nämlich das Cl_2, für die Beeinflussung der Geschwindigkeit gegen die durch NO_2 kaum in Betracht kommen sollte. Es ist also nicht so, daß gleiche Mengen eines Gemischs von NO_2 und Cl_2 und von NO_2 allein Geschwindigkeitserhöhungen im Verhältnis der NO_2-Konzentrationen bewirken, also wie 2 : 3, sondern vielmehr solche etwa im Verhältnis 4 : 3. Die Beeinflussung der Geschwindigkeit ist nicht eine additive Funktion der Komponenten des zugesetzten Gasgemischs. Die auch hier durch weitere Versuche zu lösende Aufgabe ist, das in diesem Falle maßgebende Gesetz für die Beeinflussung der Geschwindigkeit durch reine Zusätze oder von Gemischen zu ermitteln.

Weiterhin haben wir Versuche unternommen, die Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Zusätze wie N_2, O_2, H_2 und CO festzustellen. Hierbei ergab sich, daß auch diese Gase die Geschwindigkeit erhöhen, und zwar um einen Betrag, der für diese vier Gase innerhalb der Fehlergrenze von gleicher Größe ist. Abschließend ist zu sagen, daß ein Gemisch von NO_2 und Cl_2 den größten Einfluß hat. Die Größe des Einflusses der anderen Gase bestimmt sich durch die Reihe: NO_2, H_2, N_2, CO, O_2, Cl_2.

IV. Der Mechanismus des Zerfalls.

Bei dem monomolekularen Zerfall des Nitrylchlorides muß angenommen werden, daß die Primärreaktion nach der Gleichung

$$1)\quad NO_2Cl = NO_2 + Cl$$

verläuft, auf die dann die Sekundärreaktionen

$$2)\quad NO_2Cl + Cl = NO_2 + Cl_2$$

oder

$$3)\quad Cl + Cl = Cl_2$$

sich anschließen; es ist wahrscheinlich, daß Reaktion 3), die nur nach einem Dreierstoß erfolgreich verlaufen kann, gegenüber 2) zu vernachlässigen ist.

Gegen das Auftreten von Cl-Atomen in dieser Reaktion scheint aber zu sprechen, daß Wasserstoff und Kohlenoxyd kein anderes Verhalten zeigen wie die hier sicherlich inerten Gase Stickstoff und Sauerstoff. Die erwartete Chlorwasserstoff- bzw. Phosgenbildung bleibt aus. Dies wird jedoch verständlich, wenn man für Reaktion 2) eine sehr große Geschwindigkeit annimmt, so daß die Cl-Konzentration sehr klein bleibt. Weiterhin wird das Ausbleiben der Chlorwasserstoffbildung dadurch erklärt, daß NO_2 die Chlor Knallgasreaktion sehr stark hemmt. Das Verhalten des Wasserstoffs und Kohlenoxyds braucht also zu keinem Einwand gegen den angenommenen Mechanismus führen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet. Weiterhin möchten wir Herrn Prof. Max Bodenstein für die Überlassung der Institutsmittel danken.

Berlin, Physikal.-chem. Institut der Universität, Mai 1929.

[1]) Hinshelwood und Askey: Proc. Roy. Soc. London A. **115**, 215 (1927).
[2]) Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. London A **114**, 84 (1927).
[3]) Hinshelwood und Hutchinson: Proc. Roy. Soc. London A. **111**, 245 (1926).

Digitized by Google

Herr W. J. Müller-Wien:

KINETIK DER PASSIVITÄTSERSCHEINUNGEN.

Bis zum Jahre 1924 waren alle Untersuchungen über die anodische Passivierung der Metalle nach statischen Methoden durchgeführt und statisch gedeutet worden. In diesem Jahre wurde von mir der Nachweis erbracht, daß die anodische Passivierung des Eisens ein Zeitphänomen darstellt, wodurch die Aufklärung der Zeiterscheinungen bei der Passivierung, mit anderen Worten die Bearbeitung der Kinetik der Passivierungserscheinungen notwendig wurde.

In einer Reihe von Arbeiten wurde gezeigt, daß diese Zeiterscheinung auch bei der Passivierung von Nickel, Chrom und Zink, d. h. bei den verschiedensten Typen von Passivität zeigenden Metallen vorhanden ist. Eine quantitative Theorie des Bedeckungsvorganges, der nach diesen Feststellungen bei jeder anodischen Passivierung eine Rolle spielt, wurde auf Grund einfacher elektrochemischer Betrachtungen in der Arbeit von W. J. Müller u. K. Konopicky[1]) gegeben. Aus den Differentialgleichungen für das Wachstum einer Schicht in der an den betreffenden salzgesättigten Grenzschicht des Elektrolyten und dem Ansatz für die Änderung des Ohmschen Widerstandes durch diese Schicht, konnte die Gleichung einer Strom-Zeit-Kurve

$$t = C + A\left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0}\log\frac{i_0 - i}{i}\right]$$

gewonnen werden, in der in den Konstanten

$$C = \frac{s\,\delta\,F_0}{k\,(1-u)\,i_0} \quad \text{und} \quad A = \frac{s\,\delta^2}{\varkappa\,k\,(1-u)\,w_0}$$

nur absolut bestimmbare elektrochemische Fundamentalgrößen und die Schichtdicke δ stehen. Durch Auswertung von oszillographisch aufgenommenen Strom-Zeit-Kurven für die Passivierung einer geschützten Elektrode konnte die Gültigkeit der Gleichung an der guten Konstanz der Konstanten A nachgewiesen werden und darüber hinaus, aus der aus den Konstanten sich ermittelnden Leitfähigkeit $\varkappa$ in der Grenzschicht, die Natur der Deckschicht als Eisensulfatheptahydrat erschlossen werden, was durch direkte Mikroaufnahmen im polarisiertem Licht bestätigt werden konnte. Als weiteres wichtiges Charakteristikum für Passivierungsvorgänge konnte die Konstante C benutzt werden, die experimentell leicht als die Zeit vom Beginn des Versuches bis zum schnellen Abfall der Stromstärke ermittelt werden konnte.

Führt man in die Gleichung für die Schichtdicke δ die Beziehung ein, daß $\delta = \alpha\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-n}$, wo α die Schichtdicke bei der Stromdichte 1 darstellt, so erhält man die Gleichung von der Form $t_p = B\left(\frac{L_0}{F_0}\right)^{-m}$, wo $\frac{L_0}{F_0}\,i_0$ die anfängliche Stromdichte, t_p die Zeit bis zum schnellen Abfall bedeutet. Die Gültigkeit dieser Beziehung, die in doppelt logarithmischer, Auftragung mit Logarithmus $\frac{L_0}{F_0}$ als Abszisse, Logarithmus t als Ordinate eine gerade Linie liefern muß, wurde für die verschiedenen Metalle Eisen, Nickel, Chrom, Zink, Kupfer und Blei in sauren Lösungen als richtig erwiesen.

Die Konstante B dieser Gleichung entspricht der Passivierungszeit für die Stromdichte 1 und stellt ein Maß für das dar, was man früher in sehr unbestimmter Weise als Passivierungsvermögen oder passivierende Kraft eines Elektrolyten bezeichnete. In einer Reihe von Untersuchungen mit O. Löwy wurde festgestellt, daß diese Beziehung nicht nur für Elektrolyte, die mit auskristallisierten Salzen gesättigt sind, sondern auch für nicht gesättigte Elektrolyte gilt. Die Veränderung der Koeffizienten B und m mit der Konzentration eines Elektrolyten ergibt ein Bild über den Einfluß der Konzentration auf die spezifische Passivierungszeit, was zunächst für Schwefelsäure verschiedener Konzentration, sowie für die Temperaturabhängigkeit der Schwefelsäure durchgeführt wurde.

Nachstehend ist das Resultat dieser Versuche kurz mitgeteilt[1]).

Tabelle 1.

Konz. der H_2SO_4 in norm.	log B	Exponent n	B
0,0611	− 0,65108	1,61	0,22
0,124	− 0,6971	1,939	0,20
0,237	− 0,5794	2,1	0,26
0,482	− 0,2206	2,28	0,60
0,9424	+ 0,26482	2,19	1,84
1,75	+ 0,47537	1,75	2,99
3,13	+ 0,47537	1,75	2,99
4,88	+ 0,32222	1,71	2,1
9,14	+ 0,1875	1,62	1,54
13,2	− 0,03428	2,1	0,92

Tabelle 1 gibt die Zahlen, die in Fig. 1 aufgetragen sind, und die die Konzentrationsabhängigkeit von B und n zeigen.

Die Betrachtung der Fig. 1 zeigt, daß sowohl die spezifische Passivierungszeit wie auch der Exponent n sich mit der Konzentration der Schwefelsäure wesentlich und in recht komplizierter Weise ändert. Betrachten wir zunächst die spezifische Passivierungszeit B, so ist hier die Änderung sehr groß. Bei der Diskussion der Kurven ist zunächst zu beachten, daß sich alle Zahlen auf reine Schwefelsäurelösung beziehen. Sie enthalten also zwei Zeitanteile, die nicht ohne weiteres getrennt werden

[1]) W. J. Müller und K. Konopicky, Monatsh. Chem. **48**, 711 (1927).

[1]) Die ausführlichen Zahlen befinden sich in der Arbeit Müller u. Löwy, Monatsh. Chem. **51**, 2/3 Heft, 1025 (1929).

Digitized by Google

können und durch deren Zusammenwirken der Zahlenwert von B sich ergibt. Der Vorgang bei der Passivierung ist natürlich der, daß im Anfang das Eisen so lange ohne Bildung einer Schicht in Lösung geht, bis die zur ersten Abscheidung von Eisensulfat notwendige Konzentration erreicht ist. Von hier ab geht erst die Abdeckung der Elektrode vor sich. Aus der schon in unserer ersten Arbeit konstatierten Tatsache, daß die Stromdichte-Passivierungszeit-Kurve sowohl bei Sättigung des Elektrolyten mit Eisensulfat wie auch in reiner n. Schwefelsäure dieselbe Form einer logarithmischen Geraden hat, muß geschlossen werden, daß die auch experimentell vorläufig nicht zu erfassende Zeit für das Ankonzentrieren der Lösung an der Elektrode mit der Stromdichte in einem ähnlichen logarithmischen Zusammenhang steht.

Dies vorausgeschickt, läßt sich die Kurve für den Zusammenhang der spezifischen Passivierungszeit B mit der Konzentration der Säure folgendermaßen diskutieren:

Sehr kleinen Säurekonzentrationen entspricht eine kleine spezifische Passivierungszeit. Diese steigt mit steigender Konzentration der Säure zu einem Maximum an, das ungefähr 15mal größer ist, als der Wert von der kleinsten gemessenen Schwefelsäurekonzentration von $^1/_{16}$ und bei etwa 2 bis 3 n. Säure liegt. Von da ab fällt der Wert bis 13 n. wieder ungefähr auf den dritten Teil. Dieses Absinken mit steigender Schwefelsäurekonzentration ist verhältnismäßig leicht zu erklären. Es geht parallel mit der Löslichkeitsverminderung von Eisensulfat in Schwefelsäure von steigender Konzentration und entspricht vollständig der Vermutung des Zusammenhanges zwischen passivierender Stromstärke und Löslichkeit, wie sie der eine von uns schon in der Arbeit über die Passivität des Thalliums[1]) geäußert hat.

Tabelle 2.

Normalität der Säure	Löslichkeit = L	B	$\frac{B}{L}$
0,9424	1,36 ($FeSO_4 7aq$)	1,84	1,35
1,75	1,28 ($FeSO_4 7aq$)	2,98	2,32
3,13	1,16 ($FeSO_4 7aq$)	2,98	2,57
4,88	1,02 ($FeSO_4 7aq$)	2,1	2,1
9,14	0,73 ($FeSO_4 7aq$)	1,54	2,1
13,2	0,43 ($FeSO_4 1aq$)	0,92	2,1
—	0,5 ($FeSO_4 7aq$)	0,92	1,8

In Tabelle 2 sind die aus der graphischen Auftragung von F. Wirth[2]) interpolierten Löslichkeitswerte für Ferrosulfat in den von uns benutzten Schwefelsäuren mit der Konstante B zusammengestellt.

Wie man aus dem Verhältnis $\frac{B}{L}$ in Spalte 4 sieht, kommt der Löslichkeitseinfluß rein erst von etwa 5 n. Säure ab zum Ausdruck, während bei den niedrigeren Konzentrationen der Schwefelsäure trotz sinkender Löslichkeit bis zu etwa 3 n. Säure noch ein Anstieg der Konstanten B vorhanden ist.

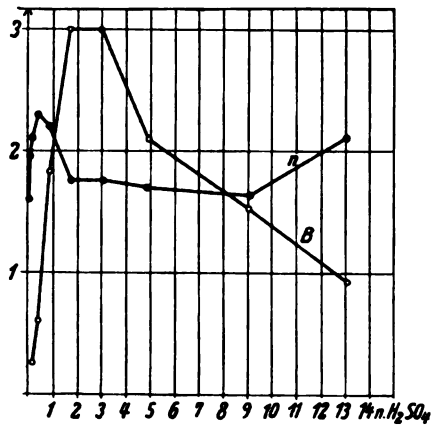


Fig. 1.

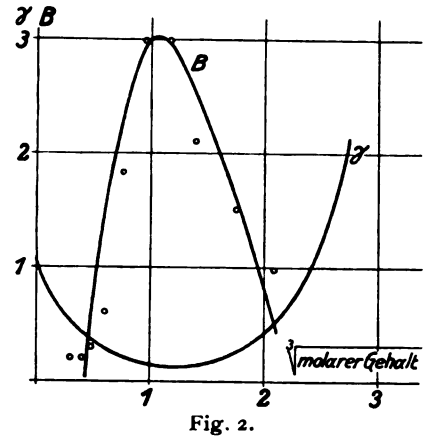


Fig. 2.

Die Erklärung durch Löslichkeitsverminderung fehlt also für den anderen Ast der Kurve bei sinkender Säurekonzentration vollständig. Ein merkwürdiger Zusammenhang ergibt sich, wenn man, wie in Fig. 2 geschehen ist, einerseits den Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäurelösung[1]) (Kurve γ), andererseits die Konstante B (Kurve B) mit steigender Schwefelsäurekonzentration aufträgt. Es ergibt sich, daß die Kurve γ ihr Minimum gerade an der Stelle hat, wohin das Maximum der Kurve B fällt. Es wird noch zu untersuchen sein, ob die starke Änderung der spezifischen Passivierungszeit im Gebiete kleiner Konzentrationen darauf beruht, daß bei den hier schon sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen in der Grenzschicht vielleicht nicht mehr das Eisensulfatheptahydrat, sondern basische Salze die Bedeckung bilden oder ob die große Verschiedenheit in der Bedeckungszeit vielleicht nur in einer Änderung der Kristalltracht des die Bedeckung bildenden Eisensulfatheptahydrats durch die stark wechselnde Konzen-

[1]) W. J. Müller, Ztschr. Elektrochem. **15**, 696 (1906).
[2]) Ztschr. anorgan. Chem. **79**, 362 (1913).

[1]) Lewis-Randall, Thermodynamik, S. 306.

Digitized by Google

tration des Lösungsgenossen Schwefelsäure, besonders auch Wasserstoffionen, ihre Erklärung findet.

Die spezifische Passivierungszeit steigt also bei konstant gehaltener Säurekonzentration mit der Temperatur logarithmisch mit einem sehr großen Temperaturkoeffizienten an, und zwar entspricht eine Steigerung der Temperatur um 10°, wie die Koeffizienten in Spalte 4, Tabelle 3, zeigen, unge-

Tabelle 3.

Temp. °C	log B	B	$\frac{B_{t°} + 10°}{B_{t°}}$
20	0,2648	1,84	1,94
30	0,5537	3,58	1,95
40	0,8439	6,98	1,85
50	1,1199	13,0	—

fähr einer Verdoppelung der Passivierungszeit, also einem Temperatureinfluß in der Größenordnung des van't Hoffschen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Fig. 3 zeigt die Auftragung

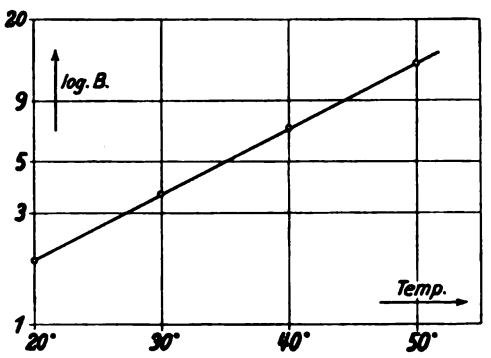


Fig. 3.

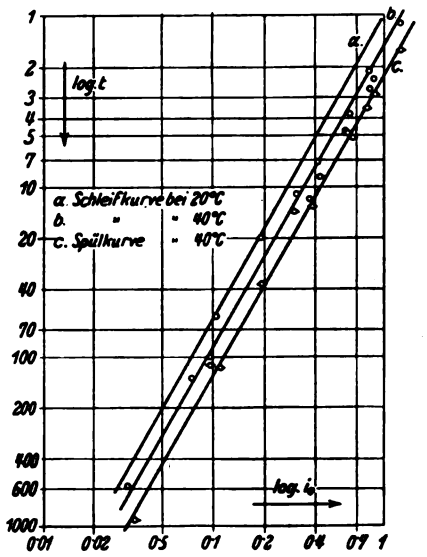


Fig. 4.

des konstantem B mit dem log. der Temperatur. Offenbar wirken bei diesen hohen Temperaturkoeffizienten eine Reihe von Faktoren mit. Erstens steigt die Löslichkeit des Ferrosulfats mit der Temperatur stark an. Dadurch wird der oben schon erwähnte Zeitanteil für die Ankonzentration der Lösung in der Grenzschicht stark erhöht, zweitens wird sich aber auch die Diffusion mit Temperaturerhöhung ebenfalls erhöhen, so daß auch dadurch die Zeit für die Ausbildung der Schicht verlängert wird, drittens kann sich das Verhältnis von Keimbildungsgeschwindigkeit zu Kristallwachstumsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur stark zugunsten der letzteren verschieben. Daß hier ein starker Einfluß obwaltet, sieht man aus der großen Streuung der Werte bei 60° C.

Bei 40° C wurden noch einige Messungen angestellt, um bei dieser Temperatur den Einfluß der Ferrosulfatkonzentration des Elektrolyten festzustellen, wobei immer die Normalität der Schwefelsäure auf 1 gehalten wurde. Fig. 4 zeigt

Tabelle 4.

	Temp	n	B
Kurve *a*	20° C	1,76	1,4
Kurve *b*	40° C	1,77	1,8
Kurve *c*	40° C	1,76	2,45

drei Kurven. Kurve a ist die Spülkurve, die in einem bei 40° C mit Ferrosulfat gesättigten Elektrolyten erhalten wurde. Kurve b ist die Spülkurve, die der Elektrolyt 1 in Tabelle 5 bei 40° C ergab,

Tabelle 5.

	B	n
Kurve *a*	1,04	1,39
Kurve *b*	2,3	1,72
Kurve *c*	6,9	2,18

und Kurve *c* ist in 1 n. Schwefelsäure bei 40° C aufgenommen worden. Die Analyse des bei 40° gesättigten Elektrolyten ergab: 327,6 g Ferrosulfat, 68,12 g Ferrisulfat pro Liter (H_2SO_4-Konzentration = 1 n.). Es wurden hier nur Spülkurven verglichen, weil die Messungen im bei 40° mit Ferrosulfat gesättigten Elektrolyten sehr schnell vor sich gehen müssen. Wenn man nicht genügend rasch mißt, so fällt das Ferrosulfat durch das verdampfende Wasser aus und man kann eine die Passivierungszeit stark beeinflussende Keimwirkung wahrnehmen.

Tabelle 6.

Bei 40° C Elektrolyt	B
An $FeSO_4$ ges.	1,04
An $FeSO_4$ ungef. halbges. .	2,3
n H_2SO_4	6,9
Bei 20° C	
Elektrolyt	**B**
An $FeSO_4$ ges.	1,04
An $FeSO_4$ ungef. halbges. .	1,7
n H_2SO_4	2,19

Digitized by Google

Die Ferrosulfatmengen der Elektrolyte, in denen die Kurven *a* und *b* der Fig. 5, denen die Zahlen der Tabelle 6 bei 40° entsprechen, verhalten sich ungefähr wie 2 : 1.

Wir können immerhin zwecks Überblickes den Abstand dieser beiden Kurven *1* und *3* verglichen und zu diesen Betrachtungen auch die Schwefelsäurekurven bei 20 und 40° hinzuziehen. Es ergibt sich dann das Resultat, daß bei 40° C die Kurvenfolge viel mehr auseinandergezogen vorliegt, Tabelle 6, Werte für 20°.

Dieses Ergebnis erklärt sich daraus, daß mit steigender Temperatur die Zeit der Ankonzentration der Schicht des Elektrolyten in der Elektrodenoberfläche an Ferrosulfat um so mehr ansteigt, je geringer die Ferrosulfatkonzentration des Elektrolyten ist.

Während bei diesen Versuchen im sauren Elektrolyten ein Einfluß der von Evans gefundenen normal auf jedem Eisen befindlichen Oxyd- oder Hydroxydschicht nicht konstatiert werden konnte, ist dieser Einfluß bei Verwendung eines neutralen Elektrolyten ein ganz außerordentlich großer. Die Untersuchungsmethode mit der Passivierungszeit gestattet einen Blick in die Geschwindigkeit, mit der sich diese Oxydschicht bildet, und in ihre Sperrfähigkeit, so daß wir hier eine außerordentlich empfindliche Methode für das Vorhandensein von oxydischen Oberflächenschichten besitzen.

Über diese Versuche wird demnächst ausführlich berichtet.

Die Gültigkeit der Gesetze für den Abfall wurde weiterhin in Gemeinschaft mit L. Holleck an den Beispielen Zink und Kupfer in Schwefelsäure studiert[1]). In diesen beiden Fällen ergab sich die Gültigkeit des Abfallgesetzes in schwefelsaurer Lösung (Fig. 6); nur erwies sich der Einfluß der Konzentration der Schwefelsäure für die $\frac{i_0}{t}$ Beziehung vollständig vom Eisen verschieden.

Tabelle 7.

Konz.	B	log B = C	a
0,4861 n	4,06	0,6085	1,943
0,9721	3,64	0,5611	1,851
5,005	2,095	0,3212	1,442
9,1437	1,16	0,0645	1,311
13,1884	0,87	— 0,0605	1,196
1 n H_2SO_4 ges.	2,18	0,3385	1,595
5 n „ „	1,55	0,1903	1,250
10 n „ „	1,012	0,0052	1,199

1 n H_2SO_4 . . . . . 170,4 g/l $CuSO_4$
5 n „ . . . . . 89,58 „ „
10 n „ . . . . . 45,26 „ „

Fig. 7 und Tab. 7 gibt einen Überblick über die Resultate dieser Untersuchung. Die oberste Kurve zeigt

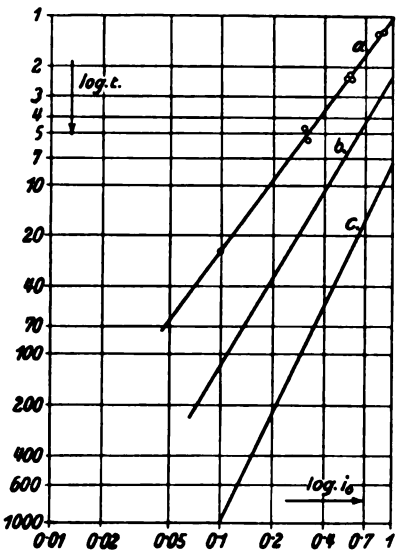


Fig. 5.

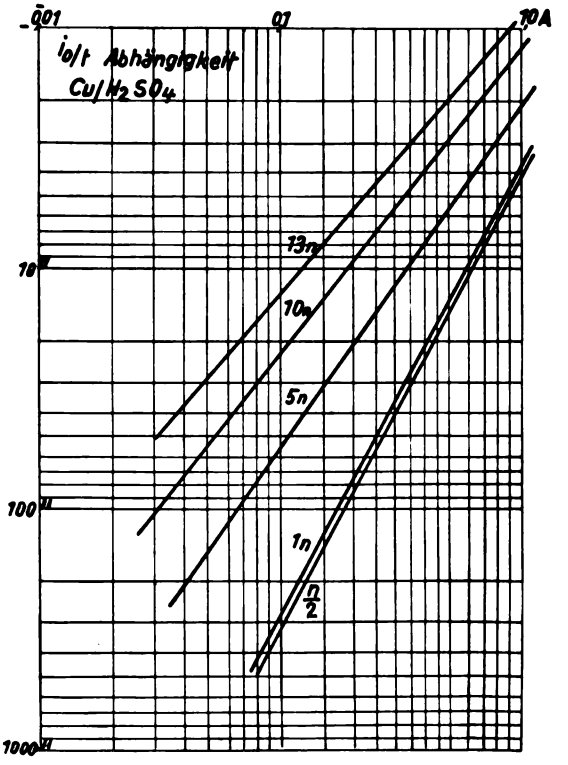


Fig. 6.

die Werte des Koeffizienten a und der Konstanten B sowie die Auftragung von log B = C mit der Konzentration. Die zweite Kurve zeigt dieselben Werte, wenn der Elektrolyt jeweils mit Kupfersulfat gesättigt war. Die untere Kurve zeigt die Löslichkeit von Kupfersulfat in g/Liter. Hier ist offenbar die Änderung der Konstanten B mit der Konzentration lediglich durch die Verschiebung der Löslichkeit bewirkt. Merkwürdigerweise fallen die Abfallkurven Stromstärke-Zeit in n. Schwefelsäure unregelmäßig aus

[1]) Die ausführlichen Zahlen werden in einer Arbeit, die demnächst in den Monatsheften erscheinen wird, mitgeteilt.

Digitized by Google

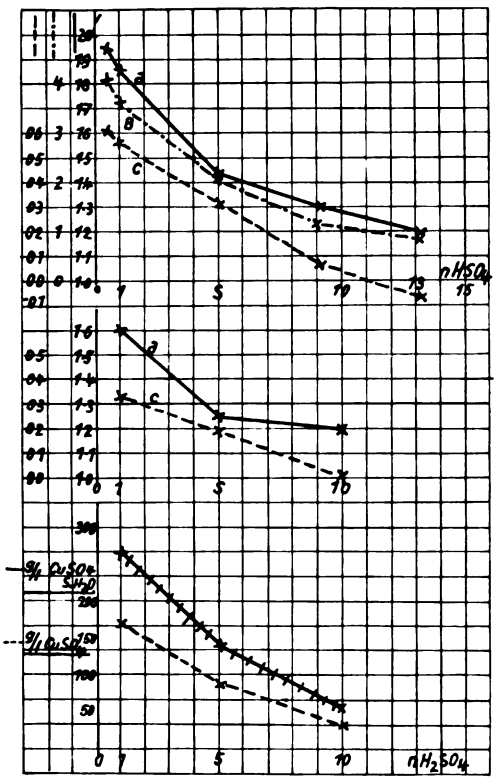


Fig. 7.

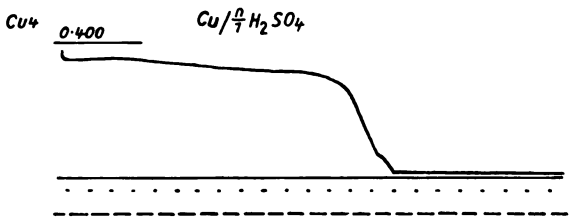


Fig. 8a.

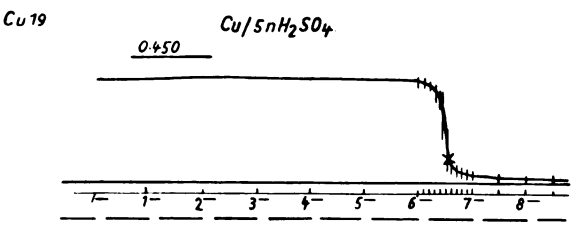
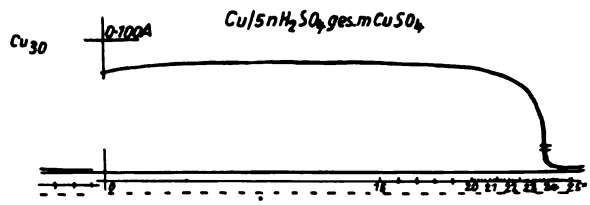


Fig. 8b.

(Fig. 8a)[1]). Eine wesentlich größere Regelmäßigkeit zeigen diese Kurven in hochkonzentrierten Säuren und besonders dann, wenn der Elektrolyt von vornherein mit Kupfersulfat gesättigt ist, wie sich aus Fig. 8b und Fig. 9a und b ergibt. Tabelle 8 zeigt die Berechnung der Kurve Fig. 9b; auch hier ist die Tatsache bemerkbar, daß gegen Schluß die

[1]) Auf den Abfallkurven, die mit dem Oszillographen aufgenommen wurden, ist die Abszisse die Zeit, auf den Ordinaten zeigt der Durchstrich die Stromstärke in Ampere an.



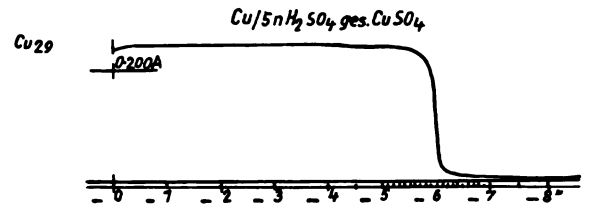
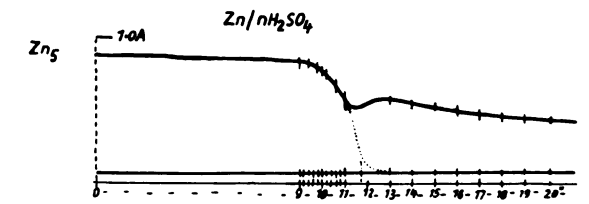


Fig. 9.



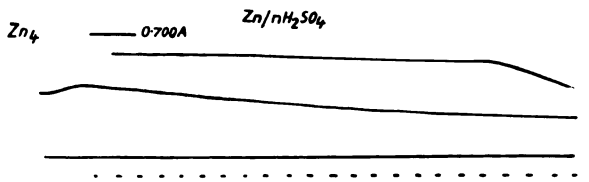
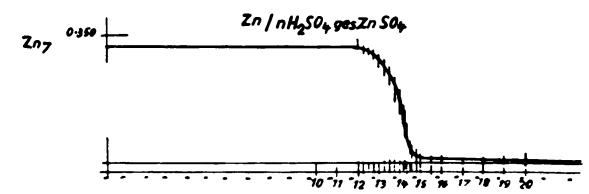


Fig. 13.



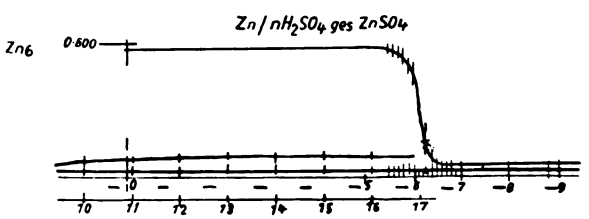


Fig. 14 a und b.

Konstanten A stark ansteigen, was bereits in der Arbeit von Müller u. Konopicky ausgerechnet wurde. Die Leitfähigkeiten, die sich aus diesen Kurven errechnen, ergeben als bedeckende Substanz Kupfersulfatpentahydrat. Die nachfolgenden Bilder und Figuren zeigen Aufnahmen einer reinen Kupferoberfläche, sowie der Bedeckung in zwei aufeinander folgenden Zuständen. Man sieht aus Fig. 10 bis 12, wo Fig. 10 die reine Kupferober-

Digitized by Google

Tabelle 8.
Kurvenrechnung Cu 29 (5 n H_2SO_4 ges. mit $CuSO_4$).
$i_0 = 0{,}243$; 1,5 Volt; $w_0 = 6\ \Omega$.

t	i	$i_0 - i$	H	L	H+L	C−t	A
4,5	0,239	0,003	− 333,3	− 18,8	− 252,1	1,546	0,00613
5,0	0,237	0,005	− 200	− 16,6	− 216,6	1,046	0,00484
5,5	0,233	0,009	− 115	− 14,0	− 129,0	0,546	0,00423
5,6	0,229	0,013	− 77	− 12.3	− 89,3	0,446	0,00498
5,7	0,222	0,020	− 50	− 10,3	− 60,3	0,346	0,00575
5,8	0,211	0,031	− 32,3	− 8,25	− 40,55	0,246	0,00606
5,9	0,188	0,054	− 18,5	− 5,35	− 23,85	0,146	0,00613
5,95	0,168	0,074	− 13,5	− 3,50	− 17,0	0,084	0,00494
6,0	0,118	0,124	− 8,06	+ 0,25	− 7,18	$0{,}046_8$	0,00592
6,05	0,050	0,192	− 5,26	+ 5,88	+ 0,62	$-0{,}003_7$	0,00592
6,1	0,027	0,215	− 4,65	+ 9,1	+ 4,45	− 0,054	0,01213
6,2	0,019	0,223	− 4,48	+ 10,8	+ 6,32	− 0,154	0,0243
6,3	0,014	0,228	− 4,39	+ 12,4	+ 8,01	− 0,254	0,0317

$C = 6{,}046_3$ $(i = 0{,}055)$ $A = 0{,}0055$

i^2 Auswertung.

t	i	i^2	i^{-2}
6,0	0,118	0,013900	72
6,1	0,027	0,000729	1370
6,2	0,019	0,000361	2770
6,3	0,014	0,000196	5100
6,4	0,012	0,000144	6950
6,5	0,011	0,000121	8350
7,0	0,009	0,000081	12300
7,5	0,008	0,000064	15600

$\varkappa = 373 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}$
$\delta = 0{,}927 \cdot 10^{-3}$ cm
$\sigma = 0{,}52$ A/cm²
$F_0' = 3{,}46 \cdot 10^{-2}$ cm²
$F_0'' = 0{,}067 \cdot 10^{-2}$ cm² $(B = 0{,}244 \cdot 10^{-4})$.

fläche in polarisiertem Licht zeigte, daß die Bedeckung aus einem stark doppeltbrechenden, aber kleiner wie Eisensulfatheptahydrat kristallisiertem Material besteht, das offenbar Kupfersulfatpentahydrat ist. Bei längerer Einwirkung des Stromes tritt besonders in verdünnten Säuren eine Umwandlung dieser stark doppelt brechenden Schicht in eine schwächere und diffusbrechende Schicht die Fig. 12 zeigt ein. Diese Umwandlung ist mit einem Anstieg der Stromstärke verbunden, woraus hervorgeht, daß diese Schicht eine höhere Porosität aufweist.

Ganz ähnlich waren die Resultate die mit Zink erhalten wurden. Beobachtet man die Passivierung einer geschützten Zink-Elektrode mit bloßem Auge, so sieht man, daß die Elektrode zuerst vollständig blank wird, so daß sie wie eine blanke Quecksilberfläche aussieht. Über diese blanke Fläche schiebt sich dann vom Rand her eine trübe Schicht. In der Stromdichte-Zeit-Kurve Fig. 13 sieht man, daß das Blankwerden mit einem starken Abfall verbunden ist, während das Trübwerden zunächst einem Anstieg der Stromstärke, der dann wieder einem langsamen Abfall Platz macht, entspricht. In mit Zinksulfat gesättigter n. Schwefelsäure tritt diese zweite Umwandlung erst nach Vollendung des ersten Abfalls auf (Fig. 14b). Benutzt man 5 n. Säure, die mit Zinksulfat gesättigt ist, so bleibt diese Umwandlung aus. Dementsprechend ergibt diese Leitfähigkeit aus den Konstanten erst in diesem letzten Fall Werte, die den Werten der Leitfähigkeit einer entsprechenden Zinksulfatbedeckung entsprechen (Tabelle 9). Es scheint

Tabelle 9.
Kurvenrechnung Zn 2 (5 n H_2SO_4 ges. mit $ZnSO_4$).
$i_0 = 0{,}303$ A; 1,6 Volt; $w_0 = 5\ \Omega$.

t	i	$i_0 - i$	H	L	H+L	C−t	A
12,0	0,280	0,023	− 43,5	− 8,2	− 51,7	+ 1,57	0,0304
12,2	0,278	0,025	− 40,0	− 7,9	− 47,9	+ 1,37	0,0286
12,4	0,275	0,028	− 35,7	− 7,5	− 43,3	+ 1,17	0,0270
12,6	0,270	0,033	− 30,3	− 6,94	− 37,24	+ 0,97	0,0261
12,8	0,264	0,039	− 25,6	− 6,3	− 31,9	+ 0,77	0,0241
13,0	0,256	0,047	− 21,3	− 5,54	− 26,84	+ 0,57	0,0212
13,2	0,238	0,065	− 15,4	− 4,29	− 19,69	+ 0,37	0,0188
13,4	0,198	0,105	− 9,55	− 1,94	− 11,49	+ 0,17	0,0148
13,5	0,120	0,183	− 5,43	+ 1,40	− 4,03	+ 0,066	0,0164
13,6	0,043	0,260	− 3,85	+ 5,93	+ 2,08	− 0,034	0,0164
13,8	0,012	0,281	− 3,56	+ 10,4	+ 6,84	− 0,23	0,0336
14,0	0,010	0,293	− 3,42	+ 11,2	+ 7,78	− 0,43	0,0553

$C = 13{,}56_6$ $(i = 0{,}069)$
$\varkappa = 351 \cdot 10^{-4}$ (theor. $468 \cdot 10^{-4}$).

Digitized by Google

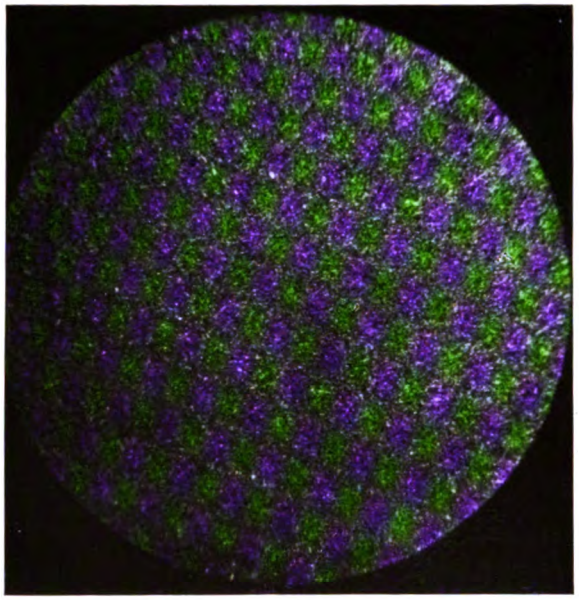


Fig. 10.

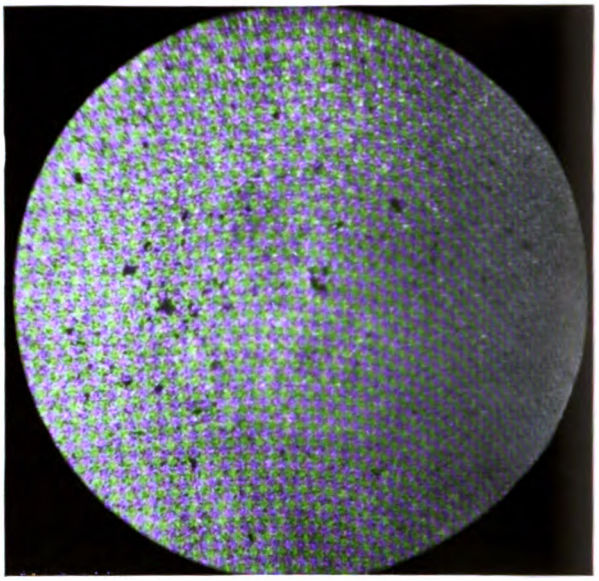


Fig 12.

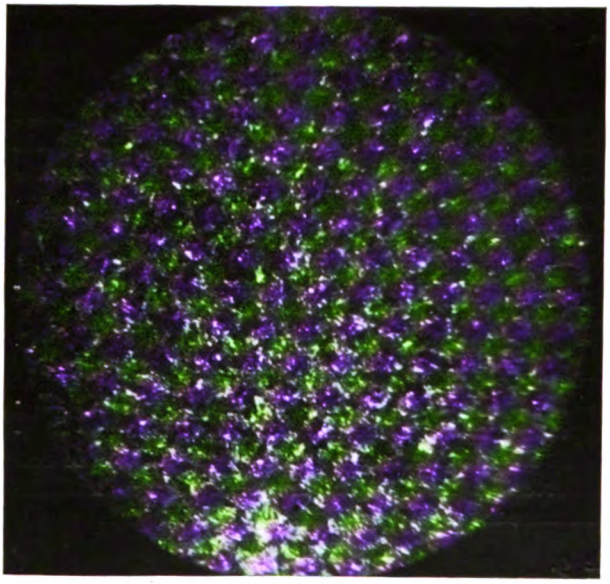


Fig. 11.

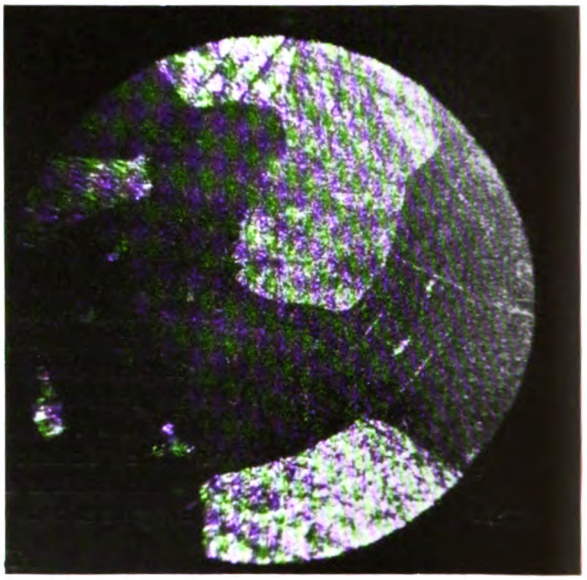


Fig. 15.

daher, daß die primäre Bedeckung mit Zinksulfatheptahydrat sich in den verdünnten Säuren und Lösungen in ein wahrscheinlich basisches Produkt umwandelt. Die nachstehenden Fig. 15, 16, 17 zeigen die entsprechenden Aufnahmen. Fig. 15 die reine Zinkoberfläche in der Säure, Fig. 16 bei Bedeckung mit Zinksulfatheptahydrat und Fig. 17 das Produkt der Umwandlung in verdünnter Säure, alle im polarisierten Licht. Die starke Doppelbrechung in Fig. 16, sowie die Tatsache, daß in den konzentrierten Elektrolyten die Leitfähigkeit einer gesättigten Zinksulfatheptahydratlösung in den Poren herauskommt, beweist, daß es sich hier ebenfalls um eine Bedeckung mit Zinksulfatheptahydrat handelt.

Bei Untersuchungen der Strom-Zeit-Kurve konnten zwei Typen aufgestellt werden. Bei denjenigen Metallen, die nach erfolgter Passivierung noch mit der normalen Wertigkeit in Lösung gehen, verläuft die Stromdichte-Spannung kontinuierlich bis zu einem größeren oder kleineren Reststrombetrag, während bei Metallen, bei denen die Passivierung mit einer Änderung des Anodenvorganges verknüpft ist, wie beim Eisen, die Kurve bei genügender Spannung abbricht und annähernd parallel zur Abszissenachse weiterläuft. In allen Fällen, wo keine Änderung des Vorganges eintritt, also Bedeckungspassivität vorliegt, steigen die Konstanten der obengenannten Strom-Zeit-Gleichung zum Schlusse stark an.

Digitized by Google

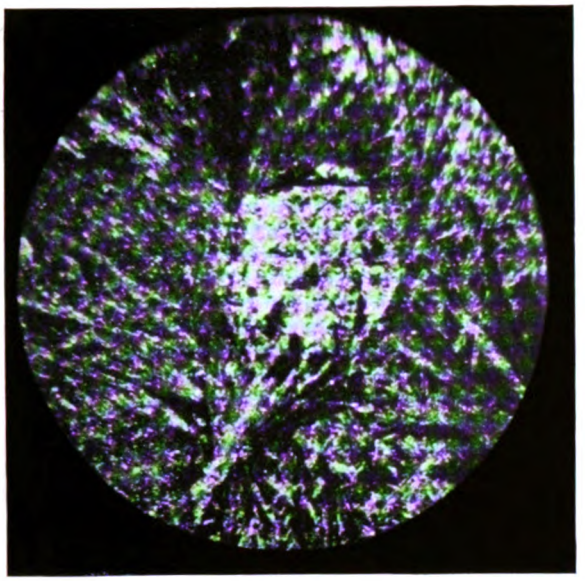


Fig. 16.

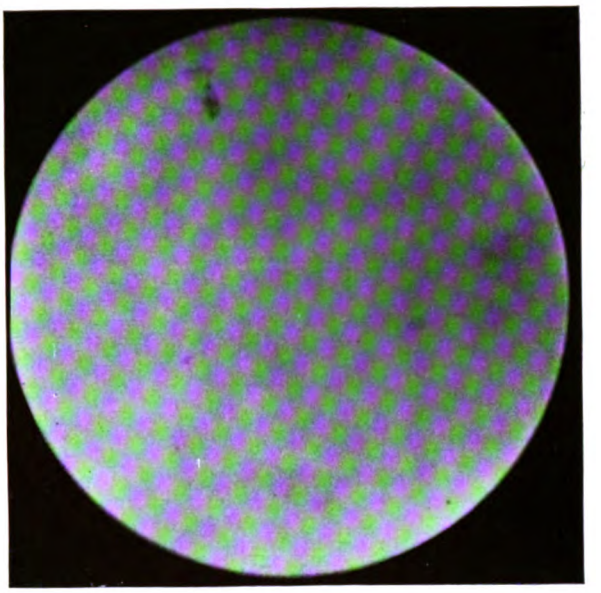


Fig. 17.

Der Grund dafür wurde in einer Arbeit von W. J. Müller u. K. Konopicky[1]) festgestellt. Wenn die Bedeckung bis zu einem gewissen Grade etwa über 99% vorgeschritten ist, wächst die Schicht nicht mehr in der Fläche, sondern es findet durch durch Wirkung in die Tiefe eine Verdickung der Schicht statt.

Wir setzen die während der Zeit dt durch den Strom abgeschiedenen Salzmenge

$$dm = k(1-u)\,i\,dt \quad \ldots\ldots (1)$$

und

$$F_0' \cdot s\,d\delta = dm; \quad \ldots\ldots (2)$$

dann ist

$$d\delta = \frac{k(1-u)}{F_0' t}\,i\,dt \quad \ldots\ldots (3)$$

Das Ohmsche Gesetz hat die Form

$$e + \varepsilon = E = i\,w_0 + \frac{i\,\delta}{\varkappa F_0'} \quad \ldots\ldots (4)$$

Durch Herausstellen von δ und Differenzieren nach δ und i erhalten wir die Gleichung

$$d\delta = -\frac{di}{i^2}\varkappa E F_0'. \quad \ldots\ldots (5)$$

Durch Kombination von Gleichung (3) und (5) und Trennen der Variablen ergibt sich

$$-\frac{di}{i^3} = \frac{k(1-u)}{\varkappa E F_0'^2 s}dt \quad \ldots\ldots (6)$$

und durch Integration die Gleichung

$$t - t_0 = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k(1-u)}\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right), \quad \ldots (7)$$

vereinfacht schreiben wir die Gleichung 7

$$t - t_0 = B\left(\frac{1}{i^2} - \frac{1}{i_0^2}\right), \quad \ldots\ldots (8)$$

worin $B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k(1-u)}$ ist. Konstante B enthält bis auf die Größe F_0' nur meßbare elektrochemische Daten.

Wie man sieht, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang von Zeit und Stromstärke, der sich sowohl rechnerisch wie graphisch leicht kontrollieren läßt. Zur rechnerischen Kontrolle wird aus dem Oszillogramm die Stromstärke i für gleiche Zeitintervalle tabelliert, es muß dann die Differenz zwischen den reziproken Quadraten der Stromstärke konstant sein. Graphisch läßt sich die Beziehung dadurch prüfen, daß man die Stromdichte-Zeitwerte in einem Diagramm aufträgt, in dem als Abszisse die Zeiten, als Ordinaten die zugehörigen reziproken Quadrate der Stromstärke aufgetragen sind. Falls das Gesetz gilt, erhält man in diesem Koordinatennetz eine gerade Linie, deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse der Zeit t_0 entspricht. Die Tangente des Neigungswinkels, mit dem richtigen Vorzeichen genommen, entspricht der Konstanten B. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß auch dieses Gesetz unter der Annahme abgeleitet wurde, daß E, d. h. auch die Polarisationsspannung ε, praktisch konstant bleibt. Jede effektive Änderung von ε muß eine diskontinuierliche Änderung der Werte der Konstanten bedingen.

Vergleiche der Theorie mit den Beobachtungen.

Als erstes betrachten wir die in der vorgenannten Arbeit untersuchten Oszillographenkurve für

[1]) W. J. Müller u. K. Konopicky a. a. O. Die in vorliegender Arbeit benutzten Bezeichnungen sind die gleichen wie in der angeführten Arbeit.

Digitized by Google

Kupfer. In Fig. 18 ist die Kurve a normal, sowie die $\frac{I}{i^2}$-Beziehung im zugehörigen Koordinatennetz als Kurve *b* aufgetragen. Der Maßstab für die Kurve *a* steht außen, für die Kurve *b* innen an der Ordinatenachse.

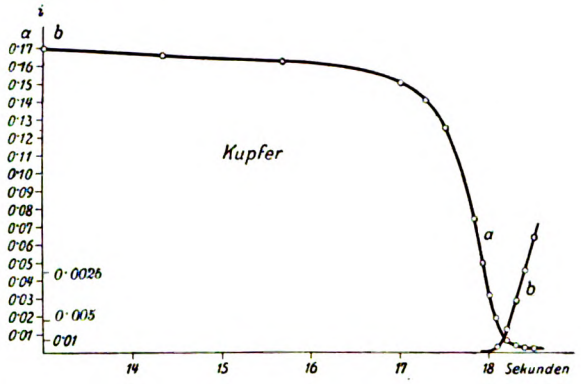


Fig. 18.

Wie man sieht ist die quadratische Beziehung auf einem beträchtlichen Stück der Stromstärke-Zeit-Kurve vorhanden. In der Tabelle 10 sind sowohl die Konstanten nach der Grundgesetzmäßigkeit, wie auch für die quadratische Gesetzmäßigkeit eingesetzt. Die Konstanten der Grundbeziehung steigen von dem Zeitpunkt an stark an, bei dem die Konstanten für das i^2-Gesetz anfangen zu gelten. Das Mittel der Konstante B ist $3{,}03 \cdot 10^{-8}$. Durch Auflösung der Gleichung für $B = \frac{\varkappa E F_0'^2 s}{k(1-u)}$ nach F_0',

$$F_0' = \sqrt{\frac{B k (1-u)}{\varkappa E}}$$

ergibt sich die wirksame freie Oberfläche während des Tiefenwachstums zu $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm². Die freie Porenfläche nach Gleichung 1 für den Augenblick des Beginns des Tiefenwachstums berechnet ergibt sich zu $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ cm².

Als zweites Beispiel sei die Stromstärke-Zeit-Kurve von Blei in Akkumulatoren-Schwefelsäure bei einer EMK unterhalb der Bildung von Bleisuperoxyd gewählt. Fig. 19 zeigt die Oszillographenaufnahme, Fig. 20 die graphische Auswertung derselben als Kurve *a*, die Auftragung nach $\frac{I}{i^2}$ ist Kurve *b*. In der Tabelle 11 sind die Konstanten A und B ausgerechnet. Auch hier sieht man, daß die Konstante A sprunghaft steigt,

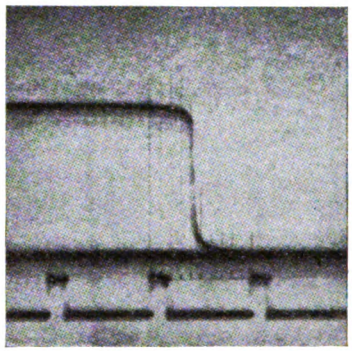


Fig. 19.

wenn die Gültigkeit der $\frac{I}{i^2}$-Beziehung beginnt. Die Auswertung der Konstanten C und A ergibt für die Leitfähigkeit in der Schicht einen Wert von $45 \cdot 10^{-6}$, die Leitfähigkeit der gesättigten Bleisulfatlösung ist nach Landoldt-Börnstein bei 20° $32 \cdot 10^{-6}$ in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten. Durch Einsetzen in die Konstante B erhält man einen Wert von

$$F_0' = 0{,}93 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

Tabelle 10.

Kupfer.

t	i	$i_0 - i$	H	L	H+L	C−t	A·10²
18,093	0,013	0,160	− 6,24	+ 14,5	+ 8,3	− 0,128	1,55
18,147	0,0098	0,162	− 6,2	+ 16,2	+ 10,0	− 0,182	1,82
18,202	0,0062	0,167	− 6,0	+ 19	+ 13	− 0,237	1,83
18,300	0,0041	0,169	− 5,9	+ 21,6	+ 15,7	− 0,335	2,13
18,400	0,0033	0,170	− 5,9	+ 22,7	+ 16,8	− 0,435	2,59
18,500	0,0028	0,170	− 5,9	+ 23,7	+ 17,8	− 0,535	3,00

t	i	$i^2 \cdot 10^4$	$i^{-2} \cdot 10^{-4}$	D·10⁻⁴
18,093	0,013	1,69	0,59	1,45
18,147	0,0098	0,96	1,04	1,57
18,202	0,0062	0,383	2,61	3,34
18,300	0,0041	0,168	5,95	3,21
18,400	0,0033	0,109	9,16	3,64
18,500	0,0028	0,078	12,8	

$$\varkappa = \left[\frac{C^2}{A}\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^2 \frac{1}{w_0}\right]\frac{k(1-u)}{s} = 577 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}$$

$$\delta = C\left(\frac{i_0}{F_0}\right)\frac{k(1-u)}{s} = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\sigma_{max} = \frac{k(i_0 - i)\, w_0}{\delta} = 1{,}45 \text{ A/cm}^2$$

$$F_0 - F = F_0' = \frac{i}{\sigma_{max}} = 0{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$F_0' = \sqrt{\frac{B k (1-u)}{\varkappa E s}} = 0{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$$

Digitized by Google

Tabelle 11.
Blei.

t	i	i_0-i	H	L	H+L	C−t	$A\cdot10^4$
2,2	0,0248	0,00036	− 2780	− 167	− 2947	0,4	1,35
2,3	0,0244	0,00081	− 1220	− 133	− 1353	0,3	2,12
2,4	0,0239	0,00216	− 463	− 94	− 557	0,2	3,60
2,5	0,0223	0,00290	− 348	− 81	− 429	0,1	2,33
2,6	0,00216	0,0140	− 71	+ 74	+ 3	0	2,33
2,7	0,00124	0,0149	− 67	+ 99	+ 32	− 0,1	31,3

$i_0 = 0{,}0252$; $C = 2{,}6$; $A = 2{,}3\cdot10^{-4}$.

t	i	$i^2\cdot10^{+5}$	$i^{-2}\cdot10^{-5}$	$D\cdot10^{-5}$
2,5	0,0223	49,5	—	—
2,6	0,00216	0,47	2,13	—
2,7	0,00124	0,154	6,50	4,37
2,8	0,00099	0,098	10,2	3,7
2,9	0,00084	0,069	14,7	4,5
3,0	0,00072	0,052	19,2	4,5
3,1	0,00066	0,043	23,2	4,0

$\varkappa = 45\cdot10^{-6}\ \Omega^{-1}$
$\delta = 1{,}59\cdot10^{-5}$ cm
$F_0 - F = 1{,}06\cdot10^{-3}$ cm²
$F_0' = 0{,}93\cdot10^{-3}$ cm²
$B = 23{,}8\cdot10^{-8}$.

in gleicher Größenordnung als den Wert von $F_0 - F$ aus Gleichung der Flächenbedeckung, nämlich $1{,}06\cdot10^{-3}$ cm².

Als drittes Beispiel betrachten wir das Verhalten des Aluminiums. Hier hat Meserve[1]) festgestellt, daß längere Zeit — 5 Min. — nach dem Einschalten des Stromes das weitere Absinken der Stromstärke bei einer Aluminum-Anode so vor sich geht, daß das Quadrat der Stromstärke der Zeit umgekehrt proportional ist. Durch anschließende Überlegung zeigt er, daß dieses Absinken der Stromstärke und die damit proportional gehende Erhöhung des Widerstandes auf einer Verdickung der Schicht mit der Zeit beruht, wie dies nach der von uns oben gegebenen Theorie sein muß. Durch diese Interpretation des empirisch gefundenen Gesetzes ist es ihm aber nicht möglich, die Zusammenhänge der Faktoren in der Konstante B voll aufzuklären.

Unsere eigenen Versuche mit Aluminium hatten folgendes Ergebnis: Bestimmt man die Strom-Zeitkurve einer Zelle — Aluminium-Sperrelektrolyt-Kathode —, so fällt in erster Linie auf, daß die Kurve fast senkrecht abbricht, der hyperbolische Ast also vollständig fehlt. Da nach allem, was darüber bekannt ist, die Deckschicht am Aluminium sehr dünn ist, muß nach der theoretischen Entwicklung a. a. O. der hyperbolische Teil der Kurve sehr kurz sein. In Tabelle 12 ist die entsprechende Auswertung durchgeführt.

Da man die Kurve der Flächenbedeckung nicht auswerten kann, lassen sich die bei Kupfer und Blei angestellten Berechnungen der freien Oberfläche nicht durchführen, weil man aus dem Restverlauf der Kurve die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in der Schicht nicht ermitteln kann. Weitere

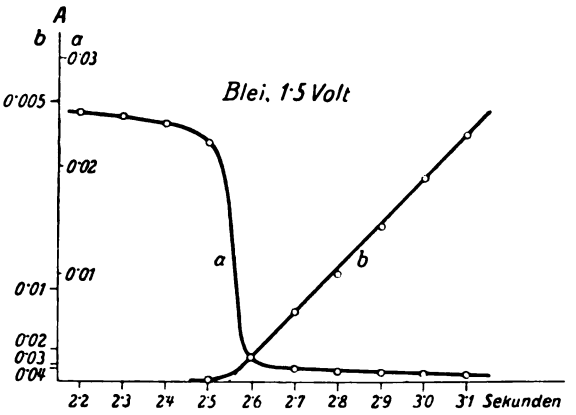


Fig. 20.

Tabelle 12.
Aluminium.

t	i	$i^2\cdot10^{-6}$	$i^{-2}\cdot10^{6}$	$D\cdot10^{6}$
15′ 25″	0,0015	—	—	—
30	0,0005	25	0,04	—
35	0,00019	3,6	0,28	0,24
40	0,000135	1,8	0,56	0,30
45	0,000115	1,32	0,76	0,20
50	0,000099	0,98	1,02	0,26

$B = 2\cdot10^{-7}$.

Einzelheiten sind in einer ausführlichen Arbeit[1]) enthalten.

Diese Beziehung erwies sich als gültig für Kupfer, Zink, Aluminium und Blei, ferner merkwürdigerweise auch für Eisen und Chrom bei niedrigen Stromdichten, woraus erfolgt, daß bei niedrigen Stromdichten, bei denen die zur chemischen Passivierung des Metalles notwendige effektive Stromdichte nicht erreicht wird, ebenfalls Bedeckungspassivität stattfindet.

Eingehend untersucht wurde der Fall des Bleies in Akkumulatorenschwefelsäure.

Die Untersuchung wurde prinzipiell in der gleichen Weise vorgenommen wie in den andern Fällen, nur wurde als Bezugs Elektrode Zink in Zinksulfat in einer ähnlichen Anordnung, wie sie in unserer Arbeit über die Restströme[2]) beschrieben

[1]) W. J. Müller u. K. Konopicky, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. erscheint noch.
[2]) W. J. Müller u. K. Konopicky, Ztschr. Elektrochem. **34**, 12, 841 (1928).

Digitized by Google

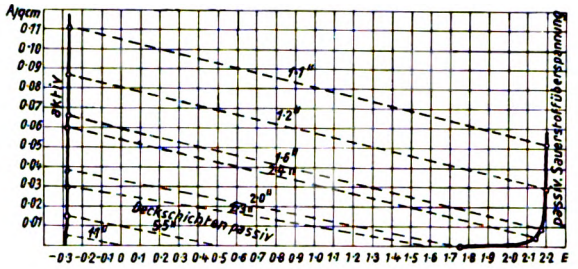


Fig. 22.

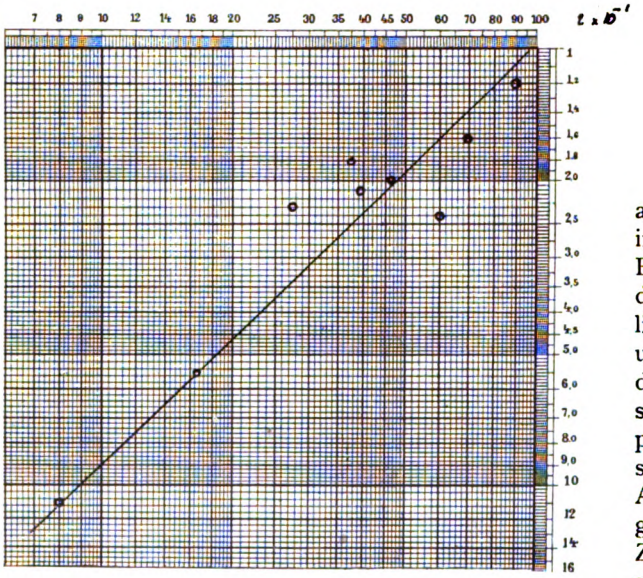


Fig. 23.

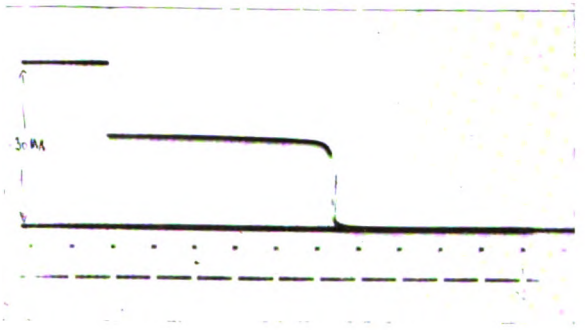


Fig. 24.

ist, verwendet. Der hohe Widerstand, der bei dieser Anordnung in Kauf zu nehmen ist, schadet in diesem Falle nichts, weil durch die Bedeckung der Elektrode mit Bleisulfat der Widerstand sehr rasch ansteigt. Da die längste Abfallzeit bei einer Stromstärke von 8 mA per cm² nur 11 sec beträgt, wurde die gesamte Untersuchung mit Hilfe des Oszillographen durchgeführt. Fig. 24 und 25 zeigt als Beispiel zwei solche Kurven, eine unterhalb und eine oberhalb der chemischen Passivierung.

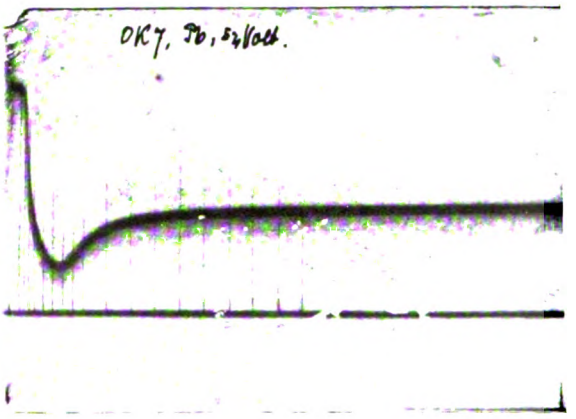


Fig. 25.

Wertet man die Anfangs- und Endstromstärke auf Spannungen aus und trägt diese Spannungen in ein Diagramm ein, so erhält man für diesen Fall eine Stromdichte-Spannungskurve (Fig. 22), die vollständig den Charakter der früher veröffentlichten Strom-Spannungskurven von Eisen, Nickel und Chrom zeigt. Man sieht, daß die Stromdichte-Potential-Kurve des aktiven Blei beinahe senkrecht ansteigt und daß der Abfall zu dem passiven Zustand mit steigender Stromdichte immer schneller erfolgt. Bei + 2,2 V findet der bekannte Anstieg der Sauerstoffentwicklung an der passiv gewordenen Elektrode statt. Trägt man aus diesen Zahlen die i_0 — t-Beziehung in ein Diagramm ein, so erhält man Fig. 23. Die Beziehung hat die einfache Formel $t_p = B\left(\frac{i_0}{F_0}\right)^{-1}$ oder die Werte eingesetzt $\log t_p = -1{,}0 - \log \frac{i_0}{F_0}$. Wir haben also die logarithmische Gleichung

$$\log t_p = \log B - \log \frac{i_0}{F_0}.$$

Die Konstante B ist entsprechend den schnellen Zeiten sehr klein. Die Neigung der Kurve ist 45°, d. h. eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Stromdichte ist in diesem Falle nicht vorhanden, was offenbar mit der großen Schwerlöslichkeit des Bleisulfats, das die Deckschicht bildet, zusammenhängt. Der Anfang der Kurve ist durch das Flächenbedeckungsgesetz beherrscht. Bei hohen Stromdichten ist allerdings entsprechend früheren Ausführungen der Abfall so schnell, daß die Auswertung keine genauen Ziffern mehr liefert. Sehr ausgeprägt und infolgedessen wesentlich mehr Aufschluß gebend ist dagegen der Endverlauf der Kurve, der ausnahmslos dem Tiefenbedeckungsgesetz (i^2)-Gesetz folgt. Wir geben zwei Beispiele von Auswertungen. Tabelle 13 und 14 enthalten die entsprechenden Auswertungen, die eine gute Konstanz zeigen. Wie Tabelle 14 zeigt, folgt auch der Wiederanstieg einem umgekehrten Flächen-

Digitized by Google

Tabelle 13.
1,0 V. Flächenwachstum.

t	i	i_0-i	H	L	H+L	C−t	A·10⁴
5,00	0,01580	0,00060	− 1670	− 200	− 1870	0,48	2,57
5,08	1565	75	− 1330	− 185	− 1575	0,40	2,64
5,16	1545	95	− 1050	− 170	− 1220	0,32	2,62
5,25	1490	150	− 667	− 140	− 807	0,23	2,85
5,33	1390	250	− 400	− 104	− 504	0,15	2,98
5,42	1295	345	− 290	− 81	− 371	0,06	1,62
5,50	0126	1514	− 66	+ 152	+ 86	− 0,02	2,32
5,58	0095	1545	− 65	+ 169	+ 104	− 0,10	9,60
5,66	0076	1564	− 64	+ 184	+ 120	− 0,18	15,00

$i_0 = 0{,}0164$, $C = 5{,}48$, $A = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^6$	$i^{-2} \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^{-6}$
5,58	0,00095	0,90	1,11	6,2
5,66	58	0,336	1,73	7,7
5,75	40	0,16	2,50	5,8
5,83	325	0,105	3,08	7,7
5,92	26	0,067	3,85	—

$B = 12{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 14.
Tiefenwachstum.

t	i	$i^2 \cdot 10^6$	$i^{-2} \cdot 10^{-1}$	$D \cdot 10^{-1}$
1,10	0,040	1600	62,5	(127)
1,12	23	525	190	187
1,14	165	272	367	225
1,16	13	169	592	166
1,18	115	132	758	242
1,20	10	100	1000	(110)
1,22	095	90	1110	—

$B = 990 \cdot 10^{-6}$.

5,4 V. Wiederanstieg.

C−t	i	i_0-i	H	L	H+L	$A \cdot 10^{-3}$
0,08	0,0285	0,0270	− 37	− 0,5	− 37,5	2,13
0,12	345	210	− 47,6	− 5,2	− 53	2,27
0,22	430	125	− 80	− 13	− 93	2,37
0,32	468	082	− 122	− 18	− 140	2,29
0,42	486	069	− 145	− 20	− 165	2,54
0,52	501	054	− 185	− 23	− 208	2,50
0,62	511	044	− 228	− 26	− 254	2,44
0,82	524	031	− 323	− 30	− 353	2,32
1,02	532	023	− 435	− 33	− 468	2,18
						2,34

wachstumsgesetz. In Fig. 26 sind in Kurve *a* die Konstanten B des Tiefenwachstumgesetzes als Abszissen und die wirksame Spannung als Ordinaten aufgetragen. Bis zu einer angelegten Spannung von 2 V, bezogen auf Blei in n-Schwefelsäure als Null, steigen die Konstanten linear an. In diesem ganzen Gebiet ergibt die Berechnung der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren mit in den Fehlergrenzen der Versuche liegenden Abweichungen die Leitfähigkeit einer gesättigten Bleisulfatlösung, nämlich $36 \cdot 10^{-6}$, was so bemerkenswert ist, als die Leitfähigkeit der benutzten Akkumulatorensäure ungefähr $10^{-1}\,\Omega^{-1}$, d. h. die Leitfähigkeit in der Schicht ist gegenüber dem Elektrolyten auf $\frac{1}{3000}$ herabgesunken. Oberhalb 2 V ändert sich der Verlauf dieser Kurve sprunghaft, und zwar steigt die Konstante B nicht mehr linear, sondern in einer nach oben gekrümmten Kurve an, die bei Verlängerung die Ordinatenachse bei 2 V schneidet. Will man für diesen Kurventeil die Leitfähigkeit berechnen, so muß

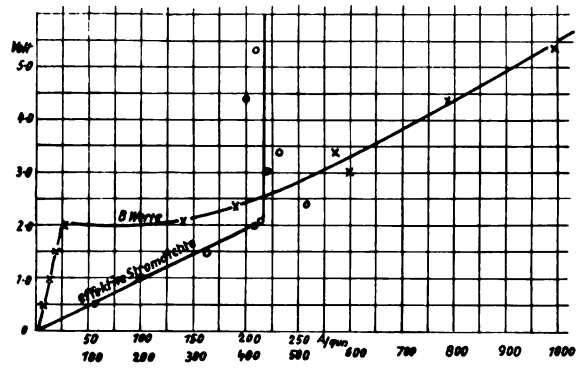


Fig. 26.

offenbar das Potential von dem Wert, von dem die zwei Fixpunkte verschieden sind, nämlich 2 V, gerechnet werden.

Es ergibt sich ein Ansteigen der Leitfähigkeitswerte, die nur so erklärt werden können, daß auf diesem zweiten Teil der Kurve durch Hydrolyse der jetzt in Lösung gehenden Blei-4-Ionen zu Bleisuperoxyd Wasserstoff-Ionen entstehen.

Digitized by Google

Aus den Konstanten lassen sich mittels der Gleichung die effektiven Stromdichten an der noch freien Blei-Oberfläche berechnen, die in der Fig. 26b mit dem Potential aufgetragen ist. Auch diese Kurve steigt bis zu einer wirksamen Spannung bis zu 2 V linear an. Nach Erreichung dieser Spannung bleibt sie konstant auf einem Wert von ca. 200 A pro cm^2. Es tritt also bei Erreichung dieser Stromdichte ein anderer Vorgang an der Blei-Elektrode ein und dieser Vorgang kann nach allem nichts anderes sein, als daß das Blei jetzt 4wertig in Lösung geht, ein Vorgang, den wir als die Passivierung des Bleies bezeichnen können. Hierdurch ist zum erstenmal der Beweis geliefert, daß entsprechend den früher von mir entwickelten Theorien die Passivierung eines Metalls bei einer ganz bestimmten effektiven Stromdichte eintritt. Als neu folgt aus dieser Kurve, daß die Erreichung dieser Stromdichte bei einem bestimmten Potential eintritt und dieses Potential fällt wiederum mit dem reversiblen Potential der Bleisuperoxyd-Elektrode zusammen. Erst oberhalb des Potentials findet eine Formierung der Blei-Anode statt, die sich in der Strom-Zeit-Kurve durch einen Wiederanstieg der Stromdichte zeigt. Für diesen Anstieg gilt das Bedeckungsgesetz mit umgekehrten Vorzeichen, weil hier die schwer leitende Bleisulfatschicht durch anodische Einwirkung an der nun passiv gewordenen Elektrode in das besser leitende Bleisuperoxyd übergeführt wird. Die entsprechende Auswertung ist in Tabelle 14, Wiederanstieg, gegeben.

Damit ist die Frage, ob die Oxydation des Bleisulfats bei der Formierung der Blei-Akkumulatorenplatte einfach durch eine Potentialerhöhung und gesteigerte Stromdichte erfolgt, oder ob dieser Umwandlung der Vorgang eines höherwertigen Inlösunggehens des Bleis (Elbs) vorausgeht, im Sinne der letzten Anschauung gelöst. Die Tatsache, daß dieser neue Vorgang erst bei einer vom angelegten Potential unabhängigen Größe der effektiven Stromdichte erfolgt, erscheint es eine Stütze der Anschauung, daß dieser Stromdichte eine Umwandlung der Oberflächenschicht des Metalls in das passive, 4wertig inlösunggehende Blei erfolgt.

Wichtige Resultate zeigte die kinetische Untersuchung des anodischen und kathodischen Verhaltens einer formierten Aluminiumanode. Der Zeitverlauf der Stromänderung bei kathodischer und anodischer Beladung einer derartigen Elektrode konnte quantitativ unter Zugrundelegung folgender Hypothese dargestellt werden.

Die Aluminiumhydroxydschicht stellt ein negativ beladenes Gelgerüst dar, aus dem bei anodischer Beladung der Elektrolyt ausgepreßt, bei kathodischer Beladung der Elektrolyt eingepreßt wird. Für diesen Fall ändert sich der Elektrolytgehalt der Gelschicht und damit ihre Leitfähigkeit. Diese ist gleichwertig mit einer Vergrößerung der freien Oberfläche. Setzt man also in die Beziehung

$$E = i\left(w_0 + \frac{\delta}{\varkappa F_0}\right)$$

die kataphoretisch transportierte Menge $\delta dF = v i dt$ ein, so erhält man eine Differentialgleichung für den Strom-Zeitverlauf bei kathodischer und anodischer Beladung der formierten Aluminiumanode, der mit den Tatsachen völlig im Einklang steht[1]).

Ein weiteres Problem, das einer kinetischen Behandlung zugängig war, ist die Selbstpassivierung gewisser Stoffe im Elektrolyten. Unter Selbstpassivierung verstehen wir die Tatsache, daß sich das Potential eines Metalls, in einem Elektrolyten stromlos gemessen, nach edleren Werten hin verändert. Solche Veränderungen liegen für Chrom in Chrom-Eisenlegierungen von Tammann vor und wurden nach der Sauerstoff-Theorie der Passivität gedeutet.

Nun beobachtet man derartige Erscheinungen auch an Aluminiumanoden, bei denen von einer Sauerstoffbeladung ganz bestimmt keine Rede sein kann. Smits hat diese Erscheinung als „Verstörung" des Metallpotentials durch Änderung des unterliegenden Metalls gedeutet. Unsere oben angeführten Versuche am Aluminium ergaben aber einwandfrei, daß das Aluminium unter der Deckschicht unter allen Umständen aktiv ist und ein Potential von etwa — 1,5 bis — 1,8 V zeigt.

Die Erklärung der weitgehenden Potentialverschiebungen am Aluminium einfach durch Abdeckung mit einer Oxydschicht scheitern daran, daß bei stromlosem Messen der EMK diese Oxydschicht ja eigentlich keinen Einfluß haben dürfte, solange diese Schicht nicht absolut porenfrei ist.

Betrachtet man aber das System Metall-Elektrolyt in den Poren der Deckschicht-Deckschicht als kurzgeschlossenes Element (Lokalelement), so wird in diesem Element die Deckschicht entsprechend den bekannten Versuchen von Haber und seiner Schule ein Eigenpotential zeigen, das durch die Ionen-Konzentration und auch Sauerstoff-Konzentration in der Lösung bestimmt ist. Die Größe des Lokalstroms ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz zu $i = \frac{e}{w_1 + w_2}$, wo e die elektromotorische Kraft des Elements, Metall-Elektrolyt-Deckschicht, bedeutet, w_1 den Widerstand der Deckschicht und w_2 den Widerstand des Elektrolyten in den Poren bedeutet. Durch Einführung der Flächen und Dicken in das Ohmsche Gesetz kommt zu der Beziehung

$$\varepsilon = e_m - \frac{(e_m - e_{sch})\varkappa' F}{\varkappa' F + \varkappa (F_0 - F)},$$

[1]) Diese Arbeit von W. J. Müller und K. Konopicky erscheint ausführlich in der Ztschr. phys. Chem. Abt. A.

Digitized by Google

wonach das gemessene Potential vermindert erscheint um die elektromotorische Kraft des Lokalelements multipliziert mit dem Korrektionskoeffizienten, die nur Flächengrößen und die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Deckschicht enthält. Hiernach muß durch die Deckschicht eine Verschiebung des Potentials eintreten; verbindet man diese Beziehung mit einem Flächenwachsen der Schicht nach dem Faradayschen Gesetz, so erhält man eine Gleichung für den Abfall der elektromotorischen Kraft mit der Zeit, der in einer Reihe von Fällen verifiziert wurde[1]).

Besonders interessant ist, daß auch die von Tammann und Sotter[2]) publizierten Kurven dieser Beziehung gehorchen, so daß die Passivierung von Chrom und Chrom-Eisenlegierungen bei niedrigen Stromdichten ein reines Deckschichten-Phänomen darstellt[3]).

Hiermit in allen Fällen übereinstimmend ist die Tatsache, daß der Abfall der Stromstärke der Passivierung von Chrom bei niedrigen Stromdichten nach den kombinierten Flächen- und Dickenwachstum-Gesetz vor sich geht, was ebenfalls beweist, daß es sich hier um ein Deckschichten-Phänomene handelt.

Die kinetische Behandlung der Passivitäts-Phänomen hat bisher folgende Resultate erbracht:

1. Aus der Strom-Zeitkurve oder Spannungs-Zeitkurve bei Selbstpassivierung läßt sich mit Bestimmtheit aussagen, ob die Passivierung auf Deckschichtenbildung beruht, oder ob chemische Passivierung (Eintreten des neuen Vorganges) eintritt.

2. Im Falle chemischer Passivität ist das Auftreten dieser an die Erreichung einer bestimmten effektiven Stromdichte gebunden; der chemischen Passivierung geht immer eine Deckschichtenpassivierung voraus. Damit sind sichere experimentelle Kriterien dafür gewonnen worden, wie das Verhalten eines Metalles in jedem Falle erklärt werden kann.

Wien, den 14. März 1929. Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der techn. Hochschule.

[1]) Ausführlich W. J. Müller, Monatsh. Chem. **52**, 221 (1929).

[2]) Ztschr. allg. Chem. **27**, 264 (1923).

[3]) Erscheint ausführlich in den Monatsheften für Chemie.

DISKUSSION.

Herr Reichinstein-Charlottenburg: Ich will zuerst bemerken, daß im Vortrage von Herrn Kollegen Müller ein Fehler unterlaufen ist: Schon vor dem Jahre 1924 wurden mehrere Passivitäts-Zeitkurven aufgenommen. Ich erwähne z. B. meine oszillographischen Passivitätskurven vom Jahre 1910; von besonderem Interesse war damals die Interpretation meiner oszillographischen Kurve des Eintretens der Passivität bei Platin (Ztschr. Elektrochem. **19** (1913). Weiter ist zu bemerken daß, wie ich bereits an einer anderen Stelle ausgeführt habe, die Gesetzmäßigkeit der Ausbildung einer makroskopischen Schichtdecke an der Anode nicht identitsch ist mit der Gesetzmäßigkeit der hypothetischen Oxydschicht, die als Ursache der Passivität betrachtet wird. So ist z. B. bei der anodischen Ausbildung der Bleisuperoxydschicht an einer Bleielektrode die Schichtbildung ein depolarisatorischer Vorgang, und dieser Vorgang hat mit dem typischen Verlauf der Stromdichte-Spannungskurve der Passivität nichts zu tun. Diese Kurve ist bekanntlich dadurch charakterisiert, daß die Stromdichte zuerst wächst und dann fällt mit steigender Polarisationsspannung, die als unabhängige Veränderliche betrachtet wird. Was die Passivitätstheorie von Herrn Müller betrifft, so mache ich zuerst darauf aufmerksam, daß nicht eine Hypothese, sondern zwei Hypothesen gleichzeitig derselben zugrunde liegen. Zuerst wird in dieser Theorie an eine passivierende Schichtdecke appelliert, dann aber eine Wertigkeitsumwandlung von träger Natur angenommen, die auch dann bestehen bleiben soll, wenn bei Fortsetzung der Elektrolyse die Schichtdecke vom Elektrolyten aufgelöst wird. Es ist nicht zweckmäßig zwei Hypothesen gleichzeitig einer Theorie zugrunde zu legen: Eine solche Theorie hat keinen wissenschaftlichen Wert.

Die Theorie der passivierenden Schichtdecke befindet sich weiter im Widerspruche mit der Erfahrung: Sackur und Alvares haben festgestellt, daß die kritische Stromdichte, d. h. diejenige Stromdichte, bei der die Passivität einsetzt, bei der Eisenelektrolode zuerst zu- und dann abnimmt mit steigender Schwefelsäurekonzentration. Das Sinken der kritischen Stromdichte mit steigender Schwefelsäurekonzentration sollte nach der Theorie von Herrn Müller nicht eintreten, denn dabei sollte die Schichtdecke mehr und mehr verschwinden. Die von Le Blanc und mir entdeckte sogenannte chemische Polarisation der umkehrbaren Elektroden ist nach der Theorie des Herrn Müller ein nur scheinbarer Effekt und wird nach seiner Meinung durch einen Übergangswiderstand und damit verknüpfte Ohmsche Spannung bedingt. Nun haben aber die oszillographischen Kurven ergeben, daß diese Spannung auch nach der Unterbrechung des primären, die Polarisation bewirkenden Stromes besteht.

Man verlangt allgemein von einer Theorie, daß sie nicht nur eine einzige Erscheinung umfassen soll, sondern vielmehr die gesamte Gruppe der Geschehnisse, zu denen die fragliche Erscheinung gehört, beschreiben soll, und man erkennt, daß eine konsequent durchgeführte Passivitätstheorie auch andere schwierige Probleme der galvanischen Polarisation umfassen soll. Wir stellen an eine Passivitätstheorie die Forderung, daß dieselbe den Aktivierungsvorgang von Reichinstein und Reyter (Ztschr. Elektrochem. **33**, 237 [1927]) erklären soll; sie soll weiter die kathodische Polarisation der umkehrbaren Elektroden beschreiben können; sie soll zeigen, wie sich diejenigen Abweichungen von geradlinigem Verlauf der Stromdichte als Funktion der Konzentration des Depolarisators, auf die Haber und Ruß hingewiesen haben, berechnen lassen. Man erkennt somit, daß die Passivitätstheorie einen Spezialfall einer allgemeinen Theorie der Polarisation darstellen soll. Eingehende Arbeiten auf diesem Gebiete führten mich zum Resultat, daß das gesamte Gebiet der galvanischen Polarisation nicht beherrscht werden kann, ohne daß man dafür die Adsorptions-Gesetzmäßigkeiten dafür verantwortlich macht. Auch einfache Versuche sprechen für den Adsorptionscharakter der galvanischen Polarisation: So läßt sich in vielen Fällen der Elektrodenvorgang durch Zusatz eines Giftes zum Elektrolyten hemmen. Die gebrochene Form der Stromdichte-Spannungskurve, die als die Le Blancsche Zersetzungs-Spannungskurve bekannt ist, läßt sich durch die Verdrängungstheorie beschreiben, somit ist ihr Adsorptionscharakter gegeben. Von besonderem Interesse ist, daß die Zurückführung der Polarisationsverhältnisse auf Adsorptionsbeziehungen das Passivitätsmaximum als einen Fall der bimolekularen heterogenen Reaktion voraussagen läßt.

Digitized by Google

Antwort des Vortragenden: Zu den Ausführungen des Herrn Reichinstein ist folgendes zu sagen: Die Tatsache, daß von ihm seinerzeit einige Passivitäts-Zeitkurven gefunden wurden, beweist nichts dagegen, daß eine rationelle Berücksichtigung der Zeit bei den Passivierungserscheinungen erst durch die Einführung der geschützten Elektrode, über die ich zuerst im Jahre 1924 berichtete, möglich wurde.

Die einzigen Hypothesen die der Auswertung der Strom-Zeitkurven in unseren Arbeiten zugrunde liegen, sind die allgemein gültigen elektrochemischen Grundgesetze, das Faradaysche und das Ohmsche Gesetz. Die auf Grund dieser Gesetze aufgestellten Formeln stellen keine Hypothesen dar, sondern sind der Ausdruck von Tatsachen, was durch die durchaus unerwartete Auffindung von Eisensulfatheptahydrat als Schichtmaterial bei Passivierung von Eisen und die Identifizierung dieser Substanz mit dem Polarisationsmikroskop wohl genügend bewiesen wird.

In den Arbeiten mit Löwy wurde eingehend gezeigt, daß die kritische Stromdichte zur Passivierung, wie sie z. B. von Sackur und Alvares festgestellt wurde, nicht eindeutig definiert werden kann und daß man an ihrer Stelle als experimentell eindeutig festzustellende Konstante die „spezifische Passivierungszeit", d. h. die Passivierungszeit für die Stromdichte 1 an einer geschützten Elektrode anwenden muß, die bei Konzentrationsänderungen einen ähnlichen Verlauf zeigt, wie die „kritische Stromdichte" von Sackur und Alvares. Gerade für Eisen in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen konnte bei hoher Konzentration gezeigt werden, daß die spezifische Passivierungszeit proportional der Löslichkeit des Ferrosulsats in der betreffenden Schwefelsäure ist, was mit den Befunden von Sackur und Alvares vollständig übereinstimmt.

Auch die Befunde über die Stromzeitkurve des Bleis als Anode in Akkumulatorensäure stellen keine Hypothese dar, sondern sind tatsächlich Feststellungen, aus denen sich ergibt, daß bis zu einer effektiven Stromdichte von 200 A/cm² und einer Spannung von etwa 2 V der Vorgang lediglich in einem Wachsen der Bedeckungsschicht aus Bleisulfat beruht. Oberhalb dieser Grenze tritt Bleisuperoxydbildung vermittelt durch 4-wertiges Inlösunggehen des Bleis ein, was durch die starke Änderung der Leitfähigkeit in den Poren der Bedeckung mit Sicherheit bewiesen ist.

Der Fehler in den Überlegungen des Herrn Reichinstein ist derselbe, der schon in meinen früheren Arbeiten bezüglich verschiedener Passivitäts-Theorien gezeigt wurde, daß nämlich auf Grund der sogenannten Stromdichte-Spannungskurve ohne Berücksichtigung der Zeiterscheinungen Schlüsse gezogen werden. Nachdem aber nachgewiesen ist, daß in Fällen von Bedeckungs-Passivität lediglich die Bedeckung für die Polarisationserscheinungen verantwortlich ist, d. h. daß bei Bedeckung die Polarisation ein reiner Widerstandseffekt ist und daß bei chemischer Passivierung erst bei genügender durch Bedeckung hervorgebrachter Stromdichte ein anderer Vorgang einsetzt, kann eine Theorie, welche, wie die des Herrn Reichinstein, zwischen diesen beiden von uns experimentell festgestellten Effekten nicht unterscheidet, kein richtiges Bild der Tatsachen mehr sein. Über die von Le Blanc beobachteten Polarisationsstöße, die im allgemeinen bei sehr kleinen Stromstärken eintreten, ist schon früher festgestellt worden, daß diese Erscheinung ein Phänomen für sich darstellt, das mit der Passivierung, wie sie durch unsere Versuche erfaßt wird, nichts zu tun hat.

Im übrigen stellen unsere Kurven ein Versuchsmaterial dar, dessen Benutzung zur Prüfung von Passivitäts-Theorien jedermann freisteht.

Herren Karl Fredenhagen und Oswald Th. Krefft-Greifswald:

DIE ELEKTROLYTISCHE GEWINNUNG DES FLUORS AUS KALIUMFLUORID-SCHMELZEN.

Bei der elektrolytischen Gewinnung des Fluors aus Lösungen von KF in Flußsäure oder aus Kaliumbifluoridschmelzen, die mehrere Mole HF auf ein Mol KF enthalten, werden Graphitelektroden sehr schnell zerstört. Aus diesem Grunde verwendet man in diesen Elektrolyten Metallelektroden, im besonderen Pt und Ni, die aber ebenfalls nicht unerheblich angegriffen werden. Bei der Elektrolyse von Kaliumbifluoridschmelzen, die auf ein Mol KF nur ein Mol HF enthalten, sind Graphitelektroden dagegen haltbar. Wir fanden, daß es sich bei der Zerstörung der Graphitelektroden in HF-reichen Schmelzen und Lösungen nicht um einen chemischen Angriff des Kohlenstoffs, sondern um eine mechanische Zerstörung der Elektroden handelt, die mit ihrer Benetzbarkeit zusammenhängt. Schmelzen bis zu einem Gehalt von etwa 1,8 Mol HF benetzen Graphit- und Kohleelektroden praktisch nicht und können daher in diesen Schmelzen bei der Fluorelektrolyse als Anodenmaterial verwendet werden. Bei größerem HF-Gehalt tritt Benetzbarkeit bei gleichzeitiger Zerstörung der Elektroden während der Elektrolyse ein.

Obwohl sich zahlreiche Arbeiten mit der elektrolytischen Entwicklung des Fluors beschäftigen, sind in der Literatur noch keine Stromspannungskurven für den Zersetzungsvorgang mitgeteilt worden. Wenn man bei der elektrolytischen Abscheidung des Fluors in der bekannten Weise verfährt, etwa nach den Angaben von Argo, Mathers Humiston, Anderson[1]) oder von Meyer und Sandow[2]) u. a., so erhält man Stromspannungskurven gemäß den Fig. 1 und 2. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Stromspannungskurven sehr stark von dem Wassergehalt der Schmelze abhängt. Nach unseren Untersuchungen erfolgt die Elektrolyse bis zu einem Wassergehalt von angenähert 1% bei etwa 4 V und 10 A entsprechend einer Stromdichte von 0,1 A/cm², wobei jedoch nur Wasser zersetzt wird. Bei geringerem Wassergehalt bis zu etwa 0,7% herab verläuft die Stromspannungskurve etwa nach Fig. 1, d. h. die Spannung steigt merklich an, wobei zugleich erhebliche Spannungsschwankungen aufzutreten beginnen. Mit noch weiter abnehmendem Wassergehalt nehmen diese Spannungsschwankungen zunächst sowohl an Häufigkeit wie an Größe der auftretenden Überspannungen erheblich zu, wie Fig. 2 zeigt. Bei noch geringerem Wasser-

[1]) Argo, Mathers, Humiston, Anderson, J. Physical Chemistry **23**, 348 (1919).

[2]) Meyer und Sandow, Ber. **54**, 759 (1921).

Digitized by Google

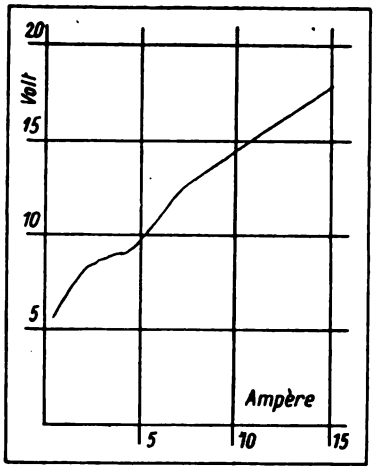


Fig. 1.

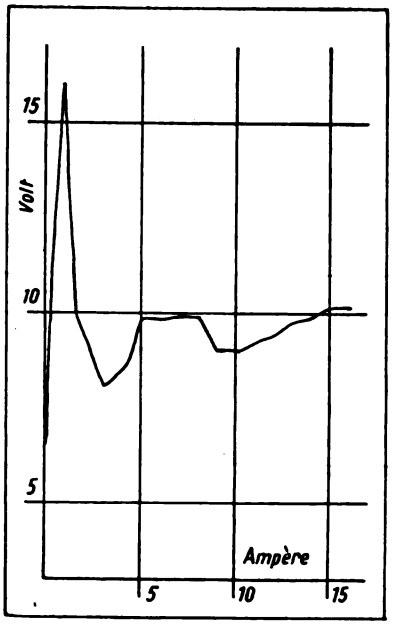


Fig. 3.

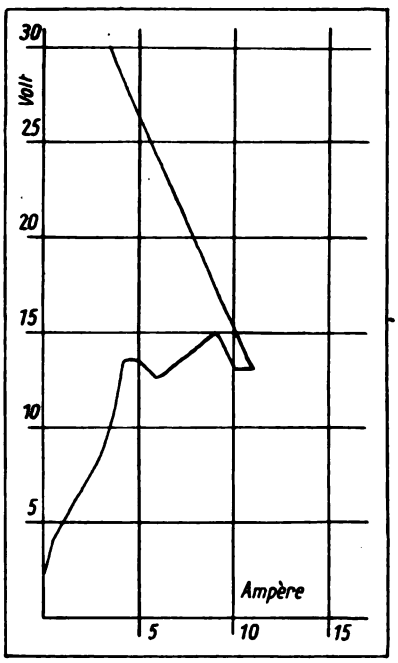


Fig. 2.

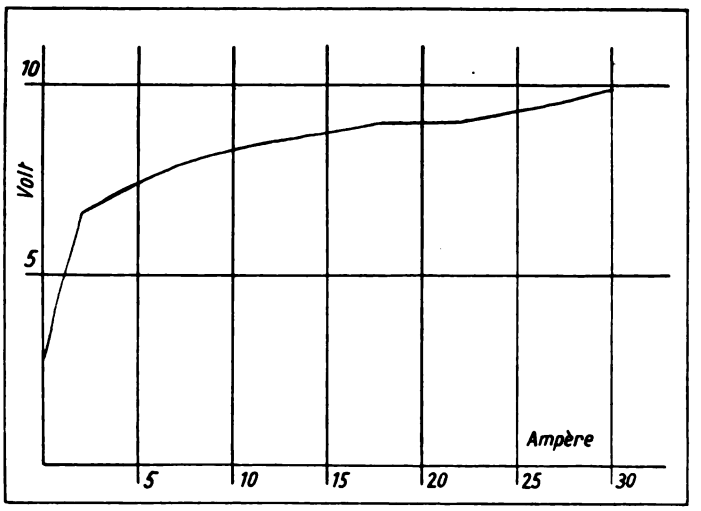


Fig. 4.

gehalt wird gemäß Fig. 3, abgesehen von einer zu Beginn des Versuches kurz auftretenden Überspannung, bereits eine leidlich geregelte Elektrolyse erreicht.

Arbeitet man aber in ganz trocknen Schmelzen, so erhält man eine völlig störungsfreie Entwicklung von reinem Fluor bei einer Betriebsspannung, die bis zu Stromstärken von 30 A herauf, d. h. entsprechend einer Stromdichte von 0,3 A/cm², unter 10 V liegt, wie in Fig. 4 dargestellt ist. Man könnte nun daran denken, die Schmelzen dadurch von dem Wasser zu befreien, daß man das Wasser herauselektrolysiert. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß die Kaliumbifluoridschmelzen auch bei einer Temperatur von 250° C aus der Luft Wasserdampf sehr lebhaft anziehen, so daß man zu einer wasserfreien Schmelze nur dann gelangen kann, wenn man verhindert, daß die Schmelzen Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen können. Dieser Umstand ist bei den bisherigen Verfahren nicht mit der nötigen Sorgfalt beobachtet worden. Außerdem gelingt es aber infolge der Polarisation der Zelle nur sehr schwer, durch Elektrolyse das Wasser völlig zu entfernen, da die Stromstärken trotz hoher Betriebsspannungen von mehr als 35 V auf sehr geringe Beträge herabsinken (Fig. 2).

Bei noch höheren Spannungen treten an der Anode Funkenbildungen und Zerstörung der Elektroden ein. Der Weg, die Schmelze durch Elektrolyse von Wasserspuren zu befreien, ist zudem sehr unökonomisch und zeitraubend, da man wegen der dauernd eintretenden hohen Spannungs-

Digitized by Google

schwankungen und dem damit verbundenen Herabsinken der Stromstärken auf sehr geringe Beträge herab tagelang elektrolysieren muß, bis die letzten Wasserspuren zersetzt sind. Aus diesem Grunde ist es unbedingt zweckmäßig, von vornherein völlig trockenes Kaliumbifluorid zu verwenden, und zwar von einem Grade der Wasserfreiheit, wie er vor unseren Versuchen noch nicht verwandt sein dürfte. Man erhält dann sofort eine gleichmäßige und störungsfreie Fluorentwicklung gemäß der in Fig. 4 wiedergegebenen Stromspannungskurve.

Der Einfluß des Wassers bei der Elektrolyse von Kaliumbifluoridschmelzen ist früheren Forschern natürlich nicht entgangen. I. Simons[1]) schreibt darüber: „When most of the water had been removed, the cell had a tendency to polarize with arcing around the anode. This persisted till all the water had been removed. A greater current can be used with safety when the electrolysis is carried on in an open vessel and so the time of dehygration ist greatly reduced."

Simons ist also zunächst der von uns bestätigten Ansicht, daß die Zelle eine zunehmende Neigung sich zu polarisieren hat, wenn das Wasser zum größten Teil entfernt ist, wobei alsdann, wenn man mit genügend hohen Spannungen arbeitet, Funken an der Anode auftreten. Wenn er jedoch weiter berichtet, daß er mit größerer Stromstärke arbeiten kann, wenn er in einem offenen Gefäß arbeitet und die Ursache hierfür darin sieht, daß alsdann das Wasser schneller entweicht, so ist zwar auch diese Beobachtung richtig, nicht aber die für sie gegebene Erklärung. Wir haben vielmehr durch verschiedene Versuche einwandfrei nachweisen können, daß eine trockene Kaliumbifluoridschmelze noch bei 250° aus der Luft lebhaft Feuchtigkeit anzieht.

Die von Simons gemachte Beobachtung, daß er bei offener Zelle mit größerer Stromstärke arbeiten konnte, kann also nicht darauf beruhen, daß alsdann der Elektrolyt schneller an Wasser verarmt, sondern hat ihre Ursache im Gegenteil darin, daß er alsdann mit einem praktisch konstanten Wassergehalt in der Zelle arbeitet. Das unter diesen Bedingungen entwickelte Fluor hat nach unseren Beobachtungen stets einen erheblichen Prozentsatz an Sauerstoff. Wenn Simons seine Beobachtungen in einem abgeschlossenen

[1]) I. Simons, J. Am. Soc. 46, 2177 (1924).

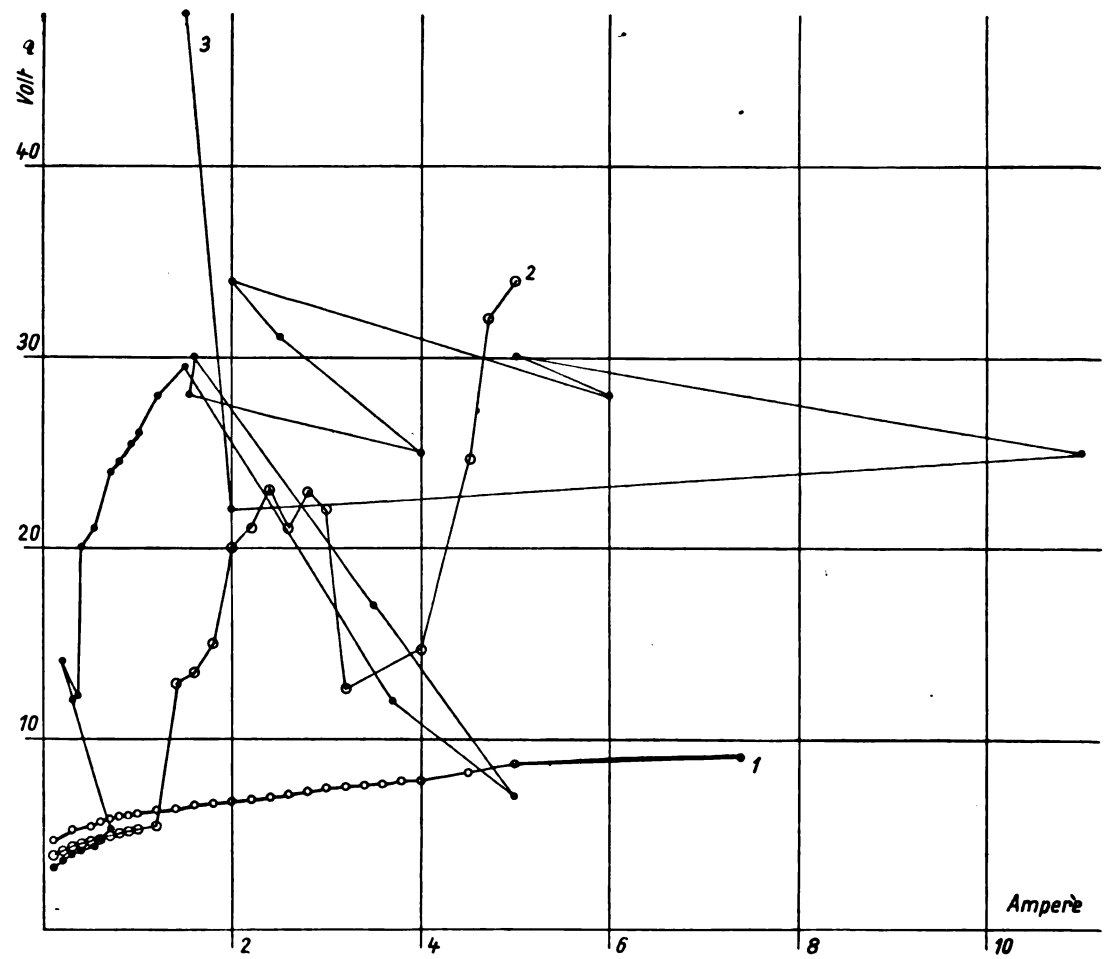


Fig. 5.

Digitized by Google

Gefäß und mit einer noch wasserärmeren Bifluoridschmelze ausgeführt hätte, so würde er zu dem gleichen Ergebnis wie wir gekommen sein, daß nämlich bei noch vollständigerer Entfernung der Wasserspuren die Neigung der Zelle, sich zu polarisieren und die damit verbundene Neigung zur Funkenbildung aufhört und im Gegenteil eine völlig gleichförmige Elektrolyse bei niedriger Spannung eintritt, wie sie der Fig. 4 entspricht.

Um den Einfluß des Wassers bei der Elektrolyse der Kaliumbifluoridschmelze in einwandfreier Weise verfolgen zu können, haben wir zunächst in einer wasserfreien Schmelze eine Stromspannungskurve aufgenommen, die in Fig. 5 als Kurve 1 eingezeichnet ist. Dann wurden der Schmelze geringe Feuchtigkeitsmengen zugesetzt und wieder die Stromspannungskurven aufzunehmen versucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 5 in den Kurven 2 und 3 wiedergegeben, wobei Kurve 3 dem größeren Wassergehalt entspricht, der in diesem Falle etwa 0,4% betrug. Der Verlauf der Kurven ist völlig unregelmäßig und sprunghaft und zeigt, daß bei Gegenwart von Wasserspuren an der Anode außerordentlich starke Polarisationen auftreten.

In der gleichen Versuchsanordnung haben wir in der wasserfreien Schmelze auch die Zersetzungsspannung an einer Nickelanode mit einer der Graphitanode gleichen Oberfläche gemessen mit dem Ergebnis, daß die Zersetzungsspannungen außerordentlich hoch lagen und daß bei einer Spannung von 50 V die Stromstärke noch unter 1 A blieb, wobei zugleich Neigung zur Funkenbildung eintrat. Die Ursache für das Auftreten dieser hohen Zersetzungsspannung liegt in diesem Falle darin, daß sich das Nickel mit einer schlecht leitenden Schicht einer Nickel-Fluorverbindung bedeckt.

An den in den wasserfreien Schmelzen erhaltenen Stromspannungskurven, wie sie der Fig. 4 entsprechen, fällt zweierlei auf. Erstens, daß diese Kurven um ungefähr 5 V höher liegen als der aus theoretischen Gründen (s. w. unten) zu erwartenden Zersetzungsspannung der Kaliumbifluoridschmelze entspricht und zweitens, daß die Spannung mit zunehmender Stromstärke nur sehr wenig ansteigt.

Schaltet man beim Elektrolysieren einer trockenen Schmelze die angelegte Spannung ab, so erhält man eine Polarisationsspannung von etwa 2,9 V, die angenähert der theoretischen Zersetzungsspannung entspricht und sich mehrere Minuten lang, und zwar um so länger hält, je weitgehender auch letzte Wasserspuren aus der Schmelze entfernt sind. Das Auftreten und die Beständigkeit dieser Polarisationsspannung ist zugleich ein Zeichen für die Wasserfreiheit der Schmelze, und es ist charakteristisch, daß es den früheren Autoren, z. B. I. Simons und J. Hildebrand[1]) trotz großer Bemühungen nicht gelungen ist, diese Polarisationsspannung zu erhalten.

Wenn man die Elektrolyse der trockenen Kaliumbifluoridschmelze nicht mit Graphit-, sondern mit Platinanoden vornimmt, die im Gegensatz zu den ersteren von der Schmelze benetzt werden, so erhält man die in Fig. 6 als Nr. 1 dargestellte

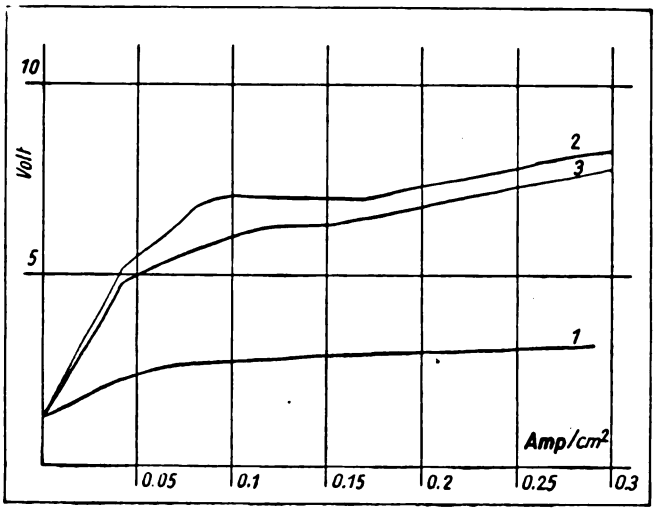


Fig. 6.

Stromspannungskurve. Zum Vergleich sind darüber 2 Stromspannungskurven mit Graphit- (Nr. 2) und Reinkohlenanoden (Nr. 3) wiedergegeben. Da die Anoden verschieden große Oberflächen besaßen, sind auf der Abszisse nicht die Stromstärken, sondern die Stromdichten A/cm² aufgetragen. Es sei zunächst bemerkt, daß das Platin bei diesen Versuchen trotz der niedrigen Spannung ziemlich stark angegriffen wird, so daß es praktisch als Anodenmaterial nicht in Frage kommt. Dieser Versuch zeigt aber, daß die Elektrolyse der trokkenen Kaliumbifluoridschmelzen an Platinelektroden bei Spannungen erfolgt, die nur wenig höher liegen als ihre theoretischen Zersetzungsspannungen. Das verschiedene Verhalten der Platinanoden im Vergleich zu dem der Nickelanoden, bei denen die Elektrolyse erst bei Spannungen über 50 V einsetzt, hat seine Ursache darin, daß sich die Nickelanoden mit einer zusammenhängenden schlecht leitenden Schicht reiner Nickelfluorverbindung bedecken, was bei Platinanoden nicht der Fall ist. Aus dem verschiedenen Verhalten der Platinanoden im Vergleich zu dem der Graphitanoden folgt weiter, daß die bei Verwendung von Graphitelektroden auftretende Überspannung von etwa 5 V ihre Ursache nur in der Nichtbenetzbarkeit dieser Elektroden haben kann. Der ganze Verlauf der Stromspannungskurven an den Graphitelektroden entspricht dieser Deutung. Daß der Sitz der Überspannung an der Grenzfläche Anode—Schmelze sitzt, zeigen die in einer Schmelze der Zusammensetzung KF. 1 HF aufgenommenen Kur-

[1]) I. Simons u. J. Hildebrand, J. Am. Soc. 46, 2223 (1926).

Digitized by Google

ven der Fig. 7. Die obere Kurve zeigt die zwischen Graphitanode und Silberkathode bestehende Klemmenspannung, die untere Kurve die Potentialdifferenz zwischen der Graphitanode und einer eingeführten Silberhilfselektrode. Diese Hilfselektrode war isoliert in die Schmelze zwischen Diaphragma und Kathode eingeführt. Der Hauptsitz des Spannungsabfalls ist demnach die Grenzfläche Graphit-Schmelze, was auch dadurch bestätigt wird, daß zwischen der Kathode und der Hilfselektrode nur eine sehr geringe Potentialdifferenz auftritt.

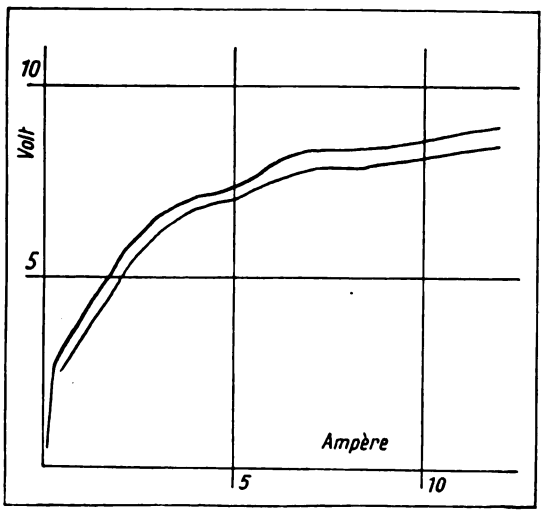


Fig. 7.

Würde nun die Anode mit einem schlecht leitenden Überzug bedeckt sein, der einem Ohmschen Widerstand entspräche, so müßten die Stromspannungskurven mit steigender Stromstärke stark ansteigen, wobei bemerkt sei, daß der innere Widerstand der Bifluoridschmelze selbst nur gering ist und ca. 0,16 Ohm beträgt, so daß der hierdurch bedingte Spannungsabfall nicht merklich in Frage kommt. Statt dessen nimmt aber die Spannung mit zunehmender Stromstärke nur sehr wenig zu. Dies aber würde der Fall sein, wenn wir annehmen, daß beim Übergang aus dem Elektrolyten zur Anode eine dünne Gasschicht zu überwinden ist, deren Widerstand mit zunehmender Stromstärke abnimmt.

Für die Auffassung, daß die an Graphitelektroden auftretende Überspannung ihre Ursache in einer in der Nichtbenetzbarkeit dieser Elektroden liegenden Gasschicht hat, spricht auch folgende Beobachtung: Bei steigender Verarmung der Schmelze und dadurch zugleich schlechter werdender Benetzung steigt die Zersetzungsspannung stark an. Da aber zugleich mit steigender Verarmung der Schmelze der innere Widerstand erheblich ansteigt, und zwar von 0,6 Ohm bei 1 Mol HF auf 1 Mol KF auf etwa 1,5 Ohm bei 0,7 Mol HF auf 1 Mol KF, so ist auch hierdurch ein starkes Ansteigen der Stromspannungskurve mit zunehmender Stromstärke bedingt.

Was den von uns gefundenen großen Einfluß äußerst geringer Wasserspuren auf den Verlauf der Kaliumbifluoridelektrolyse an Graphitelektroden anbetrifft, so liegt es nahe anzunehmen, daß hierbei der aus dem gelösten Wasser abgeschiedene Sauerstoff oder vielleicht auch die abgeschiedene Hydroxylgruppe im Zusammenhang mit dem Bestehen einer dünnen Gasschicht zwischen Kohleanode und Schmelze die wesentliche Rolle spielt. Man kann auch an Beziehungen denken zu dem großen Einfluß des Sauerstoffs bei den bekannten Passivitätserscheinungen an Eisenelektroden, doch reichen unsere bisherigen Versuche zur Aufstellung einer eingehenderen Erklärung nicht aus.

Die von uns benutzte Fluor-Entwicklungsapparatur ist in Fig. 8 im Längsschnitt wiedergegeben. Der Apparat besteht aus dem 2 mm wandstarken Tiegel T, dessen Dimensionen so gewählt sind, daß sich bei einer Füllung von 5000 g geschmolzenen KHF_2 der Schmelzspiegel bei xx' einstellt. Um ein Kriechen der Schmelze an den Tiegelwandungen zu vermeiden, befindet sich der Spiegel etwa 150 mm unterhalb des oberen Tiegelrandes. Die Dimensionen des Tiegels betragen: 120 mm Durchmesser bei 350 mm Länge inkl. Schliffhöhe. Auf dem Tiegel sitzt der große, 20 mm hohe Deckelschliff S_2, der eine zentrale Bohrung von 50 mm Durchmesser hat und ein Thermometerrohr die Wasserstoffableitung a_2, die Polklemme K und schließlich einen in der Zeichnung nicht dargestellten Verschluß trägt, der zur Regenerierung der Schmelze mit HF dient. In der zentralen Bohrung sitzt isoliert das mit Schliff S_1 versehene Führungsrohr F. Durch S_1 abgedichtet, wird das Fluorableitungsrohr R, mit seitlicher Ableitung A_1 versehen, eingeführt. An R setzt sich der Schliff S_3 fort, an dem das glockenförmige Diaphragma D sitzt. D wird durch zwei nachgiebige Laschen h, die auf R in Nuten einfassen, vom Herabfallen gesichert. Die Mittelisolation i_2 wird durch das runde Schutzblech c vor Spritzern aus der Schmelze geschützt. Das Diaphragma trägt an dem in die Schmelze eintauchenden Teil ca. 150 7 mm weite Bohrungen, um eine Verbindung zwischen Anoden- und Kathodenraum innerhalb der Schmelze zu schaffen. Die erste Bohrung befindet sich 50 mm unterhalb xx', so daß ein F_2-Druck von 200 mm Wassersäule erreicht werden kann. Um ein Verbiegen des Diaphragmenrohres zu vermeiden, ist in der unteren Öffnung ein 2 mm starkes Kreuz eingesetzt. An der Kreuzung sitzt ein 20 mm langer Fortsatz V, der, um ein Eindringen von H_2 in den Anodenraum zu vermeiden, den gewölbten Boden b trägt. Eine ausreichende Entfernung zwischen D und b ist im Interesse einer guten Zirkulation der Schmelze, um örtliche Verarmungen der Schmelze an HF zu vermeiden durchaus erforderlich. Nach außen wird R durch die Isolation i_1 abgeschlossen. Durch die innere Bohrung von i_1 mit 6 mm Durchmesser

Digitized by Google

geht eine 6 mm starke Nickelzuführung *Ni* hindurch. An *Ni* sitzt die 20 mm dicke und 190 mm lange Graphitanode *G*. Um einen einwandfreien Kontakt zwischen dem Graphit und dem Nickel zu erhalten, wird der Nickelstab ca. 80 mm in das Graphit eingeführt und beide Teile durch einen Nickelsplint *J* gesichert. Der ganze Apparat mit den obengenannten Ausnahmen wird aus Kupfer hergestellt und elektrisch geheizt. Um Erdschluß zu vermeiden, sind zwischen Tiegel (Kathode) und Ofeninnenwand 3 mm dicke Porzellantuben einzuführen. Der ganze Apparat ist gegen Luft sorgfältig geschlossen zu halten.

Bei Inbetriebsetzung einer neuen Apparatur beteiligt sich zunächst das aus Kupfer bestehende Diaphragma als Zwischenelektrode an der Elektrolyse. Nach ca. 2 Stunden ist das Kupfer jedoch mit einer schlecht leitenden Fluorürschicht bedeckt und schaltet sich damit automatisch aus dem Stromkreise heraus. Wenn der Gehalt der Schmelze an HF auf etwa 0,8 HF auf 1 KF gesunken ist, bricht man zweckmäßig die Elektrolyse ab, weil alsdann der innere Widerstand der Schmelze stark anzusteigen beginnt. Anstatt nun die Schmelze durch neues Kaliumbifluorid zu ersetzen, ist es vorteilhafter, sie durch Einleiten von trockenem Fluorwasserstoff nach dem Verfahren von Fredenhagen und Cadenbach[1]) zu regenerieren. Der eingeleitete gasförmige Fluorwasserstoff wird von der Schmelze lebhaft absorbiert. Nach unseren Versuchen ist es günstig, soviel gasförmigen Fluorwasserstoff in die Schmelze einzuleiten, daß ihr Gehalt bis auf etwa 1,6 HF auf 1 KF gestiegen ist. Bei diesem HF-Gehalt beginnt man die Elektrolyse bei einer Temperatur von etwa 160°. Mit der Verarmung der Schmelze an HF bis zu einem Gehalt von 0,8 HF auf 1 KF muß man die Temperatur allmählich bis auf 250° steigern. Da das Fassungsvermögen der Apparatur 5000 g KHF_2 beträgt, so reicht eine Füllung mit einer Schmelze von 1,6 HF auf 1 KF bis zu einer Verarmung auf 0,8 HF für eine Entwicklung von ungefähr 950 g F_2. Die Apparatur ist nach dem Anheizen sofort betriebsfähig und liefert nach dem Einschalten des Stromes sofort einen gleichmäßigen Fluorstrom. Achtet man auf einen guten Feuchtigkeitsausschluß und auf einwandfreie Isolationen, so wird zuverlässig eine Stromausbeute von 92 bis 94% Fluor erhalten, wobei der Rest durch Diffusion des Fluors aus dem Anodenraum verloren geht. Bei einer mittleren Stromstärke von 20 A liefert der Apparat bei einer Spannung von 8,5 bis 9 V einen gleichmäßigen reinen Fluorstrom von ca. 7,6 l pro Stunde.

Mit dem so erhaltenen Fluor haben wir schon eine ganze Reihe von Versuchen ausführen können mit dem Ergebnis, daß das von uns hergestellte Fluor erheblich reaktionsfähiger ist, als in der Literatur bisher angegeben wurde. In seiner so hochinteressanten Arbeit über „Das Chlorfluorid" gibt Otto Ruff[1]) an, daß F_2 bei Zimmertemperatur nicht mit Filtrierpapier und Watte und auch nicht mit H_2 reagiere. Nach unseren Versuchen entzünden sich Filtrierpapier und Watte sofort im Fluorstrom, wie auch beim Zusammentreffen von nicht extrem getrocknetem Wasserstoff und Fluor sofort Explosionen eintreten. Auf die große Leich-

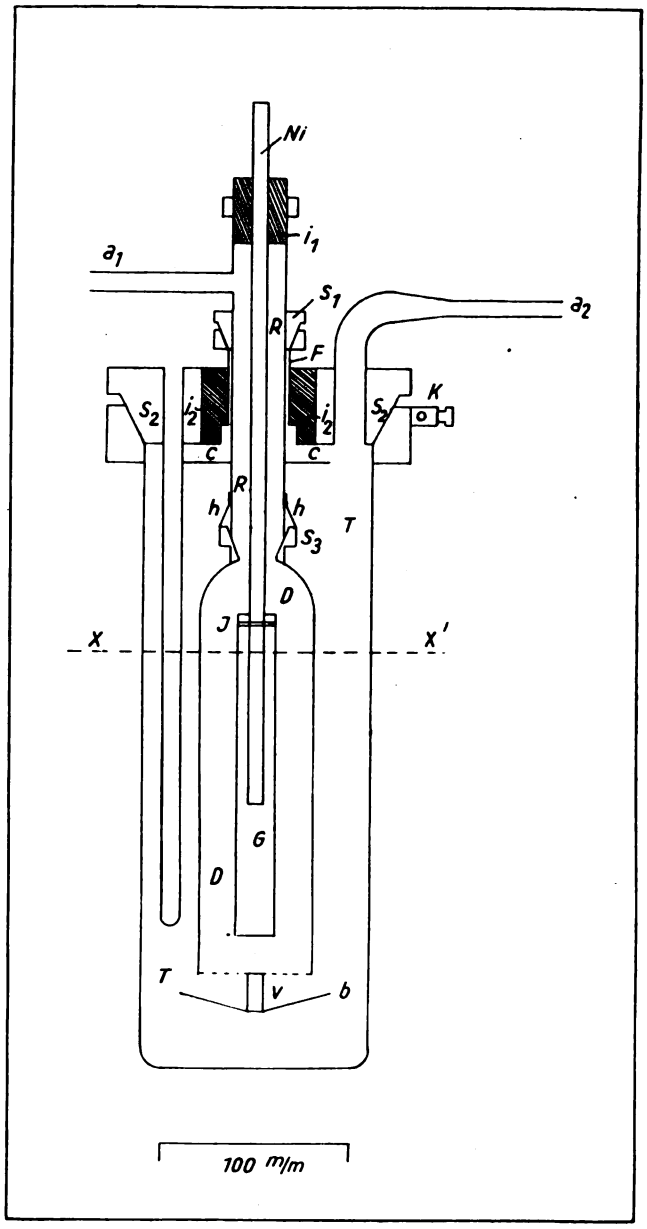


Fig. 8.

[1]) K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z. anorg. Chem. 178, 289 (1929).

[1]) O. Ruff und E. Ascher, Ztschr. anorgan. Chem. 176 (1928).

Digitized by Google

tigkeit, mit der das von uns hergestellte Fluor bei Zimmertemperatur mit Chlor zur Reaktion zu bringen ist, haben wir schon an anderer Stelle hingewiesen[1]). Wir glauben hieraus den Schluß ziehen zu können, daß wir nach unserer Methode ein reineres, völlig sauerstofffreies F_2 erhalten, als Herr Ruff bei seinen Versuchen zur Verfügung hatte, zumal er in seiner Arbeit wiederholt angibt, daß sein F_2 durch O_2 verunreinigt war. (S. z. B. die Anm. S. 267: „Bei den Reaktionen des Fluors, auch des verflüssigten, ist zu beachten, daß dieses stets sauerstoffhaltig, das Chlorfluorid aber rein ist".) Vgl. hierzu jedoch die Diskussionsbemerkung des Herrn Fischer.

Es sei an dieser Stelle noch mitgeteilt, daß es uns auch gelungen ist, die EMK einer $H_2 - F_2$ ⨯ Knallgaskette zu messen. Eine genaue Beschreibung des Apparates ist in der Dissertation des Herrn Krefft wiedergegeben[2]). In flüssigem wasserfreien Fluorwasserstoff, dem etwas KF zugesetzt worden war, wurde bei 0° C eine H_2- und eine F_2-Elekrode an platiniertem Platin hergestellt und die resultierende Spannung nach der üblichen Poggendorffschen Kompensationsmethode gemessen. Wir erhielten bei 0° C für die EMK:

$$E = 2{,}768 \text{ V.}$$

Nach der Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H_2)\cdot(F_2)}{(HF)_2} - \ln K'_T,$$

wobei K'_T die Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur T bedeutet, erhält man

$$\log K' 273 = -101{,}79,$$

wobei der Dampfdruck des HF nach den Messungen von J. Simons[1]) gleich 0,467 Atm. gesetzt wurde. Nach der Nernstschen Näherungsformel erhält man aus K' unter Einsetzung von Durchschnittswerten für die noch ungekannten chemischen Konstanten von F und HF für die Bildungswärme des HF

$$Q = 62630 \text{ cal.}$$

Der so berechnete Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Herrn v. Wartenberg[2]) direkt bestimmten Wert.

Die Messungen der elektromotorischen Kräfte der Fluorknallgaskette werden bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt. Über Messungen der spezifischen Wärmen sowie der Dampfdrucke des HF werden wir ebenfalls in kurzem berichten. Die Mittel zur Durchführung dieser Versuche verdanken wir zum großen Teil der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

[1]) K. Fredenhagen u. Oswald Th. Krefft, Ztschr. physikal. Chem. Abt. A. Bd. 141, Heft 3 (1929).

[2]) Oswald Th. Krefft, Inaug. Diss. Greifswald 1928, Seite 95.

[1]) J. Simons, Journ. Am. Soc. **46**, 2182 (1924).

[2]) v. Wartenberg, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 318 (1926).

DISKUSSION.

Herr Fischer-Breslau: Die Methode der Fluordarstellung an Graphitelektroden stammt von Argo, Walkers und Humiston. Siemons und Hildebrand gaben nur eine andere Ausführungsart. Die Störungen durch Wasser sind vielfach beobachtet worden.

Die Annahme einer falschen Beobachtung anläßlich der Versuche über das ClF beschrieben durch Ruff — daß reines Fluor bei Zimmertemperatur nicht mit Watte und Wasserstoff reagiert — beruht auf einem Mißverständnis. Das Fluor, mit dem die qualitativen Versuche ausgeführt werden, war sauerstoffhaltig, nicht alles nach dem üblichen Verfahren hergestellte. Danach wäre weder die Messung der Bildungswärme des HF durch Wartenberg, noch die des ClF, wie sie von Ruff ausgeführt wurden, möglich gewesen.

Über die Frage, ob die neue Methode der Fluordarstellung bequemer ist als die übliche, kann man verschiedener Meinung sein.

Antwort des Vortragenden: Herr Krefft: Die historische Bemerkung des Herrn Fischer ist richtig (siehe auch meine Greifwalder Dissertation 1928). Bei meinem Vortrag ist mir hier eine Verwechslung unterlaufen.

Bei unseren Beobachtungen über die Ausführungen des Herrn Ruff über das Reaktionsvermögen des von ihm hergestellten Fluors haben wir uns wörtlich genau an die von ihm gemachten Angaben gehalten. (Ztschr. anorg. Chem. **176**, 259 (1928) Anm. 262, Anm. 267 und Anm. 270.) Von den ergänzenden Ausführungen des Herrn Fischer nehmen wir gern Kenntnis.

Herr v. Wartenberg-Danzig: Ich möchte anfragen, in welcher Lösung die Spannung der Kette F_2/H_2 gemessen ist. Eigene Versuche mit den verschiedensten Elektroden in Schmelze von KF mit 1 bis 3 HF haben gezeigt, daß F_2 im Gegensatz zu Cl_2 nicht elektromotorisch wirksam war.

Herr Krefft: Die Spannung der Kette F_2—H_2 wurde in wasserfreiem, flüssigem HF bei 0° an Pt-Elektroden gemessen. Die Spannung stieg allmählich an, und blieb nach 4stündigem Durchleiten über eine Stunde lang konstant. Es ist anzunehmen, daß die Spannung der Fluor-Elektrode sich erst dann einstellt, wenn der Elektrolyt völlig wasserfrei ist. Dies steht auch im Einklang mit unserer Beobachtung, daß bei der Elektrolyse von KHF_2-Schmelzen die theoretische Polarisationsspannung erst dann bestehen bleibt, wenn die Schmelze praktisch völlig wasserfrei ist.

Herr Alfred Coehn-Göttingen:

NACHWEIS VON PROTONEN IN METALLEN.

Es ist bekannt, daß in flüssigen Amalgamen und ebenso in geschmolzenen Metallegierungen bei Stromdurchgang ein Transport wägbarer Materie sich nachweisen läßt. Im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur sind die Metallatome an ihren Ort im Kristallgitter zu fest gebunden, als daß — entsprechend ihrer nach der Elektronenabspaltung positiven Ladung — im Stromgefälle eine gerichtete

Digitized by Google

Bewegung sich hätte wahrnehmen lassen. Nun lösen viele Metalle in beträchtlicher Menge Wasserstoff; wie man hat nachweisen können in atomistischer Form. Spalten aber diese Wasserstoffatome, ebenso wie wir es von den Metallatomen annehmen, Elektronen ab, so hinterbleiben posisiv geladene Wasserstoffkerne, Protonen, denen bei ihrer Kleinheit eine Beweglichkeit von ganz anderer Größenordnung zuzuschreiben ist. Versuche zum Nachweis solcher Dissoziation des in Metallen gelösten Wasserstoffs in Protonen und Elektronen haben K. Bennewitz und P. Günther[1]) angestellt. Sie gelangen zu dem Schluß, daß ein zwingender Beweis für das Vorhandensein des Wasserstoffs in Ionenform nur durch Elektrolyse einer Wasserstofflösung im Metall zu führen sei. Sie sind aber der Ansicht, daß solchen Versuchen sich große Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Entgegen dieser Meinung glaubte ich aus unseren Arbeiten über Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle[2]) schließen zu dürfen, daß ein direkter Beweis für die Anwesenheit von Protonen im wasserstoffhaltigen Metall gelingen könne und daß es nur darauf ankäme, die Anordnung so zu treffen, daß die Bewegung des Wasserstoffs im Metall statt wie in den bisher untersuchten Fällen über Bruchteile eines Millimeters über längere nach Zentimetern meßbare Strecken sich verfolgen ließe. Es wurde also in vorbereitenden Versuchen geprüft, ob das gelingt bei Wasserstoff, der in einem Metall durch bloße Diffusion — ohne Einwirkung eines Potentialgefälles — sich ausbreitet. Dazu wurde ein Palladiumdraht von 0,1 mm Durchmesser gebogen, wie der obere Teil der Fig. 1 es zeigt. Die Spitze *M* kam bis zur Grenze *dd* in 0,1 n Schwefelsäure als Kathode gegenüber einer Platinanode und wurde so von *M* bis *dd* mit Wasserstoff beladen. Die Frage war, ob und in welcher Zeit sich eine Diffusion des Wasserstoffs nach links und rechts zu den Spitzen *L* und *R* nachweisen lassen würde. Dazu wurde von Zeit zu Zeit das Potential dieser Spitzen gegen eine 0,1 n Kalomelelektrode gemessen. Ursprünglich herrschte an allen Stellen des an der Luft aufbewahrten Drahtes Sauerstoffpotential mit Schwankungen bis zu höchstens 0,02 V. Nach Ablauf von ca 80 Stunden bei Zimmertemperatur ließ sich ein deutlicher Übergang zum Wasserstoffpotential an beiden um je ca 1 cm von der Grenze *dd* entfernten Spitzen feststellen. Für die Reproduzierbarkeit der Versuche erwies es sich als vorteilhaft, die Einwirkung des Sauerstoffs der Umgebung auf den Wasserstoff an der Oberfläche des Palladiums nach Möglichkeit auszuschließen. Dies geschah dadurch, daß der Draht nach der Beladung mit Wasserstoff in Xylol gebracht und nur für die kurze Zeit der Potentialmessungen gegen die Kalomelelektrode herausgehoben wurde. Dagegen war es nicht erforderlich, daß zur Aufrechterhaltung eines ausreichend konstanten Diffusionsgefälles während der Beobachtungszeit die elektrolytische Beladung von *M* bis *dd* dauernd fortgesetzt wurde. Denn der bis zu ca 1000 Drahtvolumina vom Palladium aufgenommene Wasserstoff wird, wenn die äußere Oxydation vermieden ist, bei Zimmertemperatur praktisch vollständig festgehalten: Es findet nur Diffusion innerhalb des Metalls aber kein Entweichen aus der Metalloberfläche statt. Eine Kontrolle dafür lieferte die Messung des Widerstandes. Aus Untersuchungen anderer Autoren[1]) ist bekannt, daß der Widerstand eines Palladiumdrahtes durch Aufnahme von Wasserstoff wächst; er steigt bei der Beladung auf das 1,69fache vom Widerstand des unbeladenen Drahtes. Wir haben nun feststellen können, daß es dabei nur auf die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ankommt, nicht aber auf die Verteilung: der Widerstand des ganzen, zunächst nur von *M* bis *dd* beladenen Drahtes ändert sich nicht, wie weit auch der Wasserstoff sich durch Diffusion über *dd* hinaus ausbreitet. Andererseits hat man in diesem Ergebnis eine sichere Kontrolle dafür, ob der durch die Elektrolyse eingeführte Wasserstoff noch vollständig vorhanden oder ob (etwa bei Temperaturerhöhung) Wasserstoff aus dem Draht entwichen ist. Es konnte damit also jetzt die Geschwindigkeit der reinen d. h. von einem Potentialgefälle unbeeinflußten Diffusion und ihre Abhängigkeit von der Temperatur studiert werden. Um eine Anschauung von der Größenordnung der Ergebnisse zu geben, sei aus der Dissertation von Werner Specht, die den ausführlichen Bericht bringt, hier angeführt: die Entfernung zwischen zwei Meßstellen (Zacken) auf derselben Seite d. i. der Weg von 3,7 mm wurde zurückgelegt

bei	15°	in	34 Stunden
„	40°	„	14 „
„	65°	„	6 „
„	85°	„	3,5 „.

Bemerkt sei, daß das von Nernst und Lessing[2]) bei der Diffusion durch dünne Palladiumschichten gefundene und bis zu ca. 1 mm Stärke bestätigte Gesetz: „Die Zeit zur Zurücklegung einer bestimmten Wegstrecke ist dem Quadrat der Wegstrecke direkt proportional" sich als streng giltig erweisen ließ bis zu Entfernungen von 8 mm. Darüber hinaus war in der benutzten Versuchsanordnung die Grundbedingung konstanter Anfangskonzentration nicht mehr genügend erfüllt. Das für das folgende wichtige Hauptergebnis der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Diffusion

[1]) K. Bennewitz und P. Guenther, Ztschr. physikal. Chem. **111**, 257 (1924).

[2]) A. Coehn, Ztschr. Elektrochem. **29**, 306 (1923); H. Michelssen, Dissertation Göttingen (1923); A. Coehn und H. Baumgarten, Ztschr. physikal. Chem. **130**, 545 (1927).

[1]) F. Fischer, Ann. Physik **20**, 503 (1906); A. Puodziukynas, Zeitschr. f. Physik **46**, 253 (1927).

[2]) W. Nernst u. A. Lessing, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, 46 (1902).

Digitized by Google

war, daß man aus der Geschwindigkeit der Diffusion auf die im Draht herrschende Temperatur schließen konnte.

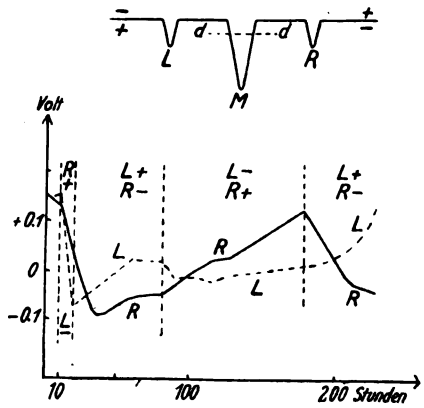


Fig. 1.

Es wurde nun durch einen wieder von *M* bis *dd* mit Wasserstoff beladenen Draht, während er sich in Xylol befand, ein Strom von 1 Amp. geschickt und von Zeit zu Zeit das Potential an den beiden Zacken *L* und *R* gegen die Kalomelelektrode gemessen. Schon diese primitive Anordnung lieferte das Ergebnis, daß das gesuchte Phänomen existiert. Der Wasserstoff trifft beträchtlich früher an der dem negativen Ende des Drahtes zugewandten Zacke ein. Um Zufälligkeiten der Drahtbeschaffenheit auszuschalten, wurde dann die Stromrichtung umgekehrt. Das Ergebnis bei viermaliger Umkehr zeigt die Fig. 1. Auf der Ordinate liegt nach oben das Sauerstoff-, nach unten das Wasserstoffpotential.

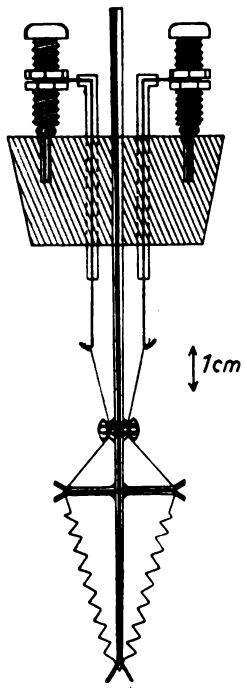


Fig. 2.

Man sieht, daß der Wasserstoff mit der Stromrichtung seine Wanderungsrichtung ändert, stets zum negativen Drahtende voraneilt. Die Unvollkommenheiten, die diese Darstellung der Versuche noch zeigt, sind auf mangelhafte Temperaturkonstanz der einfachen Anordnung zurückzuführen.

Für die definitiven Messungen diente die in Fig. 2 dargestellte Apparatur.

Der 0,1 mm starke Palladiumdraht war über einer Schablone zu 50 möglichst gleichmäßigen Zacken gebogen, an einem Glasstabgestell befestigt und an stärkere Platindrähte angesetzt, die isoliert durch einen Stopfen geführt wurden. Etwa 20 von den Zacken der Mitte wurden wie früher elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Dann wurde der Draht in ein weites Probierglas mit Xylol gebracht, das in ein Dewargefäß eingesetzt und darin von Wasser konstanter Temperatur umströmt wurde. Den Draht durchfloß ein Strom von ca. 1 Amp.

Zur Messung der Bewegung des Wasserstoffs im Draht wurde jetzt nicht wie bei der früheren Anordnung die Zeit festgestellt, die zur Erreichung zweier von der beladenen Mitte gleich weit entfernter Zacken erforderlich war, sondern es wurde von Zeit zu Zeit die Anzahl der Zacken auf beiden Seiten ermittelt, an denen bereits die Ankunft des Wasserstoffs erfolgt war. Dazu wurde das ganze Gestell aus dem Xylol emporgehoben, durch Drehung des Halters um 90° quer gelegt und dann wurde vermittelst eines Präzisionsstativs den einzelnen Zacken die in einer Kapillare befindliche Oberfläche der zur Kalomelelektrode führenden Lösung bis eben zur Berührung genähert. Fig. 3a zeigt das Ergebnis der Potentialmessungen.

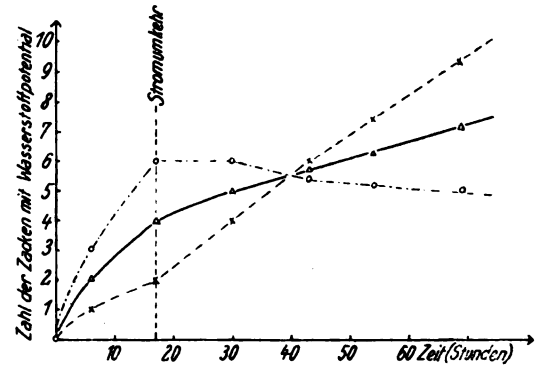


Fig. 3a.

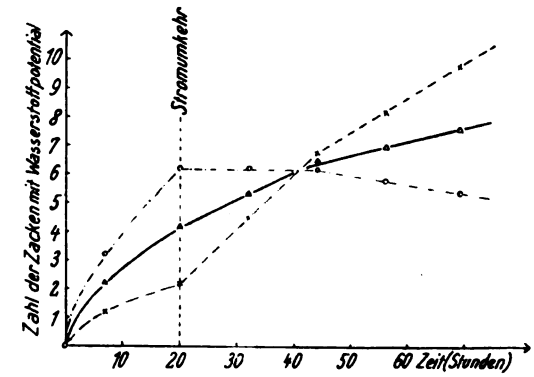


Fig. 3b.

Man erkennt, daß nach 20 Stunden Stromdurchgang an dem negativen Drahtende 6 Zacken vom Wasserstoff erreicht sind, am positiven Drahtende nur 2. Dann wurde die Stromrichtung umgekehrt und man bemerkt die sofort einsetzende Verzögerung an dem nunmehr positiven und die Beschleunigung an dem nunmehr negativen Drahtende, die nach 40 Stunden eine Überschneidung

Digitized by Google

der Linien ergibt und nach 70 Stunden an dem jetzt negativen Ende zur Erreichung von 9, am positiven zur Erreichung von nur 5 Zacken führt.

Fig. 3b soll zeigen, mit welcher Sicherheit diese Versuche reproduzierbar sind. Es ist hier ein anderer Draht auf das Gestell gebracht, aber Temperatur und Potentialgefälle mit möglichster Genauigkeit gleich denen des vorigen Versuches gemacht. Man erkennt die praktisch vollkommene Übereinstimmung der Ergebnisse.

In beiden Figuren sind noch die arithmetischen Mittelwerte der zu gleicher Zeit beobachteten Werte aufgezeichnet. Die sie verbindende Linie stellt dar, wie der Wasserstoff gleichmäßig nach beiden Seiten gewandert wäre, wenn keine Spannung am Draht gelegen, wohl aber darin die durch die hohe Stromstärke bedingte Temperatur geherrscht hätte. Entsprechend dem Diffusionsgesetz von Nernst und Lessing ist diese Linie sehr genau eine Parabel. Aus dem Parameter dieser Parabel läßt sich (siehe darüber die ausführliche Arbeit) die am Draht herrschende Temperatur angeben; sie war in den beiden angeführten Versuchen 72°.

Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Protonen von der Temperatur stellt sich nach den Messungen von Herrn Specht in folgender Tabelle dar:

Temp. des Drahtes	Geschwindigkeit bei 1 Volt pro cm in cm/sec. 10^5
72°	2,72
60°	2,41
49°	1,96
33°	1,04
20°	0,76

Zur Prüfung der Frage, ob es bei dem Phänomen eine Art von Zersetzungsspannung gäbe, eine Minimalspannung, von der ab erst eine gerichtete Bewegung der Protonen erkennbar würde, wurde das Potentialgefälle erniedrigt bis es — während die Temperatur des Drahtes auf 40° gehalten wurde — nur noch 0,025 Volt/cm an der beladenen Stelle betrug. Nach sechstätiger Einwirkung war ein Überwiegen der Bewegung des Wasserstoffs zum negativen Drahtende um eine Zacke festzustellen. Zwei Kontrollversuche bei 40° ohne Strom zeigten keine Differenz der Diffusionsgeschwindigkeit nach beiden Seiten von der Beladungsstelle. Die gerichtete Bewegung der Protonen im Potentialgefälle ist also noch bei 0,025 Volt/cm erkennbar.

Die zweite Methode zum Nachweis der Protonen benutzt die Widerstandsänderung, die ein Palladiumdraht durch Beladung mit Wasserstoff erfährt. An die Mitte eines U-förmig gebogenen 0,1 mm starken Palladiumdrahtes wird, wie Fig. 4 zeigt, nach abwärts noch ein kurzes Drahtstück angeschweißt und darauf dieses Ansatzstück und noch etwa 1 cm der Drahtmitte wie früher elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Sodann wurde der Draht in Xylol gebracht. Dabei tauchte das freie Ende *M* des Ansatzstückes in einen am Boden des Gefäßes befindlichen Tropfen Quecksilber, von dem ein durch den Boden geschmolzener Platindraht nach außen führte. Die ungefähr gleichen Drahthälften *ML* und *MR* wurden zu zwei Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke gemacht, deren beide andere Zweige durch den geteilten Meßdraht gebildet sind. Ein empfindliches Spiegelgalvanometer dient als Nullinstrument. Nach erfolgter Abgleichung der Widerstände auf dem Meßdraht wird durch den Palladiumdraht bei geöffneter Brückenschaltung ein Strom von ca. 1 Amp. geschickt. Dadurch verschiebt sich der Wasserstoff im Palladiumdraht zum negativen Ende. Bereits nach 5 Min. Stromdurchgang und dann erfolgter Unterbrechung läßt die Wiedereinschaltung der Brücke am Galvanometerausschlag erkennen, daß der Widerstand der beim Stromdurchgang negativeren Hälfte des Palladiumdrahtes zugenommen hat. Wird nunmehr der Strom in umgekehrter Richtung eingeschaltet, so geht die Widerstandsänderung zurück; nach zehn weiteren Minuten gibt das Galvanometer einen Ausschlag von der Größe des vorher erhaltenen in entgegengesetzter Richtung.

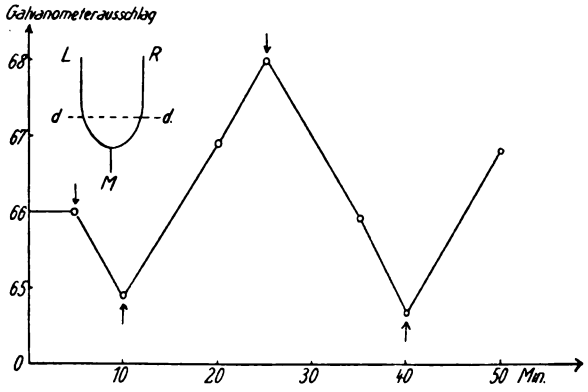


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt ein von stud. Hans Juergens aufgenommenes Beispiel, bei dem nach festgestellter Konstanz des Widerstandsverhältnisses bei Stromlosigkeit nach 5, 10, 25, 40 Minuten jedesmal die Stromrichtung gewechselt wurde. Es ist bemerkenswert, wie die ursprüngliche Nullstellung des Galvanometers (bei Skalenteil 66) wieder erreicht ist, nachdem der Strom im ganzen 30 Minuten durch den Draht gegangen ist, davon in verschieden langen Abschnitten die Hälfte der Zeit in der einen, die Hälfte in der anderen Richtung: Der Wasserstoff ist dann von seiner Ausgangslage im Draht durch den Strom nach beiden Seiten gleich weit geführt. Die Methode dürfte zum quantitativen Studium des Phänomens wie auch zur Demonstration gleich gut geeignet sein. An ihrer Ausarbeitung war Herr Dr. Hans Reichardt beteiligt, ausführlichere Mitteilungen wird Herr Hans Juergens in seiner Dissertation bringen.

Digitized by Google

Die dritte aus der Zahl der möglichen als geeignet erkannte Methode zum Nachweis der Protonen verknüpft zwei seit längerer Zeit bekannte Tatsachen mit der neuen Erscheinung. Man weiß, daß Wasserstoff an der Oberfläche von Palladium vorübergeleiteten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd reduziert. Andererseits ist bekannt, daß bereits außerordentlich geringe Spuren von Wasserstoffsuperoxyd auf der photographischen Platte ein latentes Bild, d. h. eine entwickelbare Schwärzung erzeugen. Es wurde also ein Palladiumdraht, von dem ein kurzes Stück wie früher elektrolytisch mit Wasserstoff beladen war, horizontal ausgespannt und nach einer Luftschicht von ca. 0,1 mm darüber eine geeignete photographische Platte angebracht. Es war Sorge getragen, daß das an der Metall-

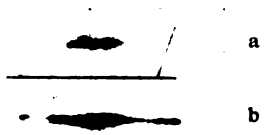


Fig. 5.

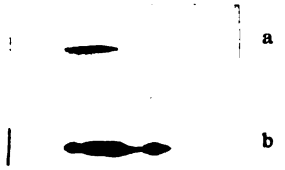


Fig. 6.

oberfläche entstehende Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Luftzirkulation verweht, sondern nach Möglichkeit gerade emporsteigen konnte. Nach einigen Stunden wurde entwickelt und es zeigte sich (Fig. 5a) eine Schwärzung der Platte über der beladenen Stelle des Drahtes, während von dem unbeladenen Teil des Drahtes nichts wahrnehmbar war. Dann wurde der Draht für mehrere Tage in Xylol gebracht, um darnach zu prüfen, ob die vom beladenen Drahtstück aus nach beiden Seiten hin gleichmäßig erfolgte Diffusion sich auf der photographischen Platte kennzeichnen würde. Fig. 5b zeigt das Ergebnis: Man sieht die nach beiden Seiten hin gleichmäßige Ausbreitung der Schwärzung. Es war durch eine Anschlagvorrichtung dafür gesorgt, daß auf der Photographie die Mitte des Drahtes immer an derselben Stelle lag.

Sodann wurde an einen wie im vorigen Versuch beladenen Draht ein Potentialgefälle angelegt, während sich der Draht im Xylol befand. Die darauf wieder geprüfte Einwirkung auf die photographische Platte läßt (Fig. 6 a und b) deutlich erkennen, daß der Wasserstoff sich bevorzugt nach dem negativen Drahtende hin bewegt hat. Über die weiteren Untersuchungen nach dieser Methode wird die Dissertation von Kurt Sperling berichten. Auch über die Ergebnisse an anderen Metallen wie Platin, Eisen, Tantal, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassend glaube ich sagen zu dürfen, daß im wasserstoffbeladenen Palladium beim Stromdurchgang eine Elektrolyse des Wasserstoffs selbst stattfindet in dem Sinne, daß seine, und somit die Elementarbestandteile aller Materie hier gegeneinander bewegt werden, die Elektronen zur Anode und die Protonen zur Kathode. Es darf wohl die Vermutung ausgesprochen werden, daß die Weiterführung dieser Untersuchungen einen Beitrag liefern wird zum Einblick einerseits in den Mechanismus der katalytischen Wirksamkeit der wasserstofflösenden Metalle, andererseits in den Vorgang der Elektrizitätsbewegung in Metallen.

DISKUSSION.

Herr Bennewitz-Jena: Im Rahmen der Arbeit von Herrn Günther und mir über den Zustand des im Platin gelösten Wasserstoffs haben wir damals Versuche unternommen, die denen des Herrn Vortragenden sehr verwandt sind. Wir reduzierten kathodisch das Mittelstück eines vorher anodisch oxydierten Pd-Drahtes, brachten das Ganze in Äther und versuchten, die Wanderung der Reduktionsgrenze bei Stromdurchgang zu beobachten. Merkwürdigerweise aber war die natürliche Diffusion (oder, wie ich jetzt annehme, die Konvektion) so groß, daß ein eindeutiges Ergebnis nicht erhalten wurde. Ich beglückwünsche den Herrn Vortragenden, diese Schwierigkeit überwunden zu haben.

Herr Suhrmann-Breslau: Ich möchte auf eine weitere Möglichkeit hinweisen, das Wandern der Protonen im Metall festzustellen. Bekanntlich wird die lichtelektrische Empfindlichkeit von Metallen, also auch von Palladium durch Wasserstoffbeladung erhöht. Man könnte also die Anreicherung bzw. Verarmung an Protonen durch lichtelektrisches Abtasten ebenfalls nachweisen.

Herr Tammann-Göttingen: In einem angelaufenen Palladiumdraht könnte die Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome auch gemessen werden.

Digitized by Google

Herr Rud. Suhrmann-Breslau:

ÜBER DIE ÄNDERUNG DES ELEKTRISCHEN ZUSTANDES VON METALLOBERFLÄCHEN DURCH BELADEN MIT H^+-IONEN UND DURCH ELEKTRONENBOMBARDEMENT[1]).

Bestrahlt man die Oberfläche eines Metalles mit genügend kurzwelligem Licht, so sendet sie von einer Grenzwellenlänge λ_0 an Elektronen aus, und die Menge der Elektronen pro Energieeinheit des auffallenden Lichtes wächst bei den meisten Metallen mit abnehmendem λ kontinuierlich an. Zwischen λ_0 und der „Austrittsarbeit" Φ_0 der Elektronen besteht die Einsteinsche Beziehung

$$\Phi_0 = \frac{h \cdot c}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\lambda_0}, \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

in der h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und ε das elektrische Elementarquantum bedeuten. Je weiter die Grenzwellenlänge λ_0 nach langen Wellen verschoben ist, desto kleiner, je weiter sie nach kurzen Wellen zu gelegen ist, desto größer ist die Elektronenaustrittsarbeit Φ_0[2]).

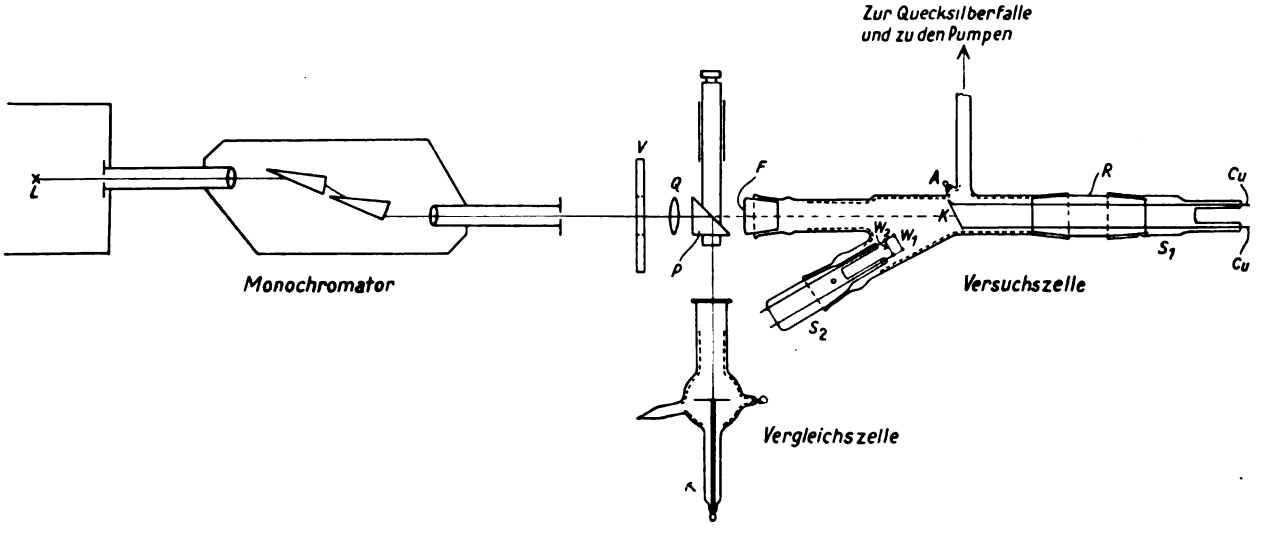
Es hat sich nun gezeigt, daß die Lage von λ_0 nicht nur von der Art des bestrahlten Metalles abhängt, sondern daß λ_0 auch bei ein und demselben Metall die verschiedensten Werte annehmen kann. So liegt z. B. die langwellige Grenze von mit Wasserstoff beladenem Platin bei etwa 320 $\mu\mu$, während entgastes Platin je nach der Stärke der Entgasung die Erregungsgrenze bei 270 $\mu\mu$ oder bei noch kürzerer Wellenlänge aufweist[3]).

Bei einer sehr reinen Metalloberfläche mit kleinem λ_0 haben die austretenden lichtelektrischen Elektronen nach Gl. (1) also eine große Austrittsarbeit Φ_0 zu leisten, d. h. sie müssen eine hohe elektrische Potentialschwelle überwinden. Befindet sich dagegen auf der Oberfläche adsorbierter Wasserstoff, so ist die Austrittsarbeit Φ_0 und damit die zu überschreitende Potentialschwelle wesentlich niedriger.

Im folgenden wird experimentell nachgewiesen, daß man eine gleiche Verringerung von Φ_0 auch erhält, wenn man die Metalloberfläche mit Wasserstoff-Ionen belädt, wobei der Nachweis für den Ionenzustand des auf dem Metall befindlichen Wasserstoffs dadurch erbracht wird, daß sich die Verringerung von Φ_0 durch Beschießen der Oberfläche mit Elektronen relativ geringer Geschwindigkeit wieder rückgängig machen läßt. Man vermag also den elektrischen Zustand von Metalloberflächen durch H^+-Ionen-Beladung einerseits und durch Elektronenbombardement andererseits weitgehend zu verändern und kann diese Änderungen studieren, indem man die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalloberfläche untersucht, d. h. die Elektronenmenge pro Lichtintensitätseinheit in Abhängigkeit von der Wellenlänge des aufgestrahlten Lichtes mißt.

Apparatur.

Die für die Versuche verwendete optische Apparatur ist in Fig. 1 abgebildet. Das Licht einer Quarzquecksilberlampe L wird in einem Quarzmonochromator spektral zerlegt und fällt durch einen Lichtverschluß V und eine Quarzlinse Q hin-



Versuchsanordnung.
Fig. 1.

[1]) Die Versuche zu dieser Arbeit wurden unter der Anleitung des Verf. von Herrn Dipl.-Ing. Csesch mit Sorgfalt durchgeführt.

[2]) Vgl. z. B. bei B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin 1928, S. 41.

[3]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. 87, 43 (1929); ferner L. A. Du Bridge, Phys. Rev. 31, 236 (1928).

Digitized by Google

durch entweder in die Versuchszelle mit dem zu untersuchenden Metall oder bei vorgeschobenem rechtwinkligem Quarzprisma P in die Vergleichszelle, in der die Intensität des auffallenden spektral zerlegten Lichtes bestimmt wird.

Die Versuchszelle besteht aus einem langen, 4 cm weiten Glasrohr, das vorn mit einem hohlen eingeschliffenen Quarzstopfen F für den Lichteintritt versehen ist und hinten unter Vermittlung eines doppelseitig konisch geschliffenen Quarzrohres R einen Schliff S_1 trägt, in den unter Verwendung dünner in das Glas eingeschmolzener Kupferfolie zwei Kupferstäbe Cu eingesetzt sind. An den Kupferstäben ist das zu untersuchende Metall in Form einer Silber- oder Goldfolie K von 0,01 mm Dicke und 8 mm Breite angebracht. Der Folie gegenüber ist ein Rohr an die Zelle angeschmolzen, das einen mit vier Einschmelzungen versehenen Glasschliff S_2 trägt. An den vier Einschmelzungen befinden sich, durch Glasröhrchen gestützt, vier Kupferzuführungen, an deren Enden zwei Wolframdrähte W_1 und W_2 von 0,1 mm Durchmesser angesetzt sind. Diese Drähte können elektrisch geglüht werden. Sie verlaufen parallel der Metallfolie und haben einen Abstand von 1 cm voneinander. Der Abstand der Folie von dem ihr am nächsten angebrachten Wolframdraht W_1 beträgt etwa 5 cm. Die Innenseite der Zelle ist mit einem Silberüberzug versehen, der mit der Einschmelzung A in leitender Verbindung steht. Das oberhalb der Folie an die Zelle angeschmolzene Rohr führt über eine mit flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle zum Mc Leod und zum Hochvakuumpumpenaggregat, das durch einen Quecksilberverschluß abgesperrt werden kann. Zwischen Quecksilberverschluß und Quecksilberfalle befindet sich ein seitliches Rohr, das durch zwei gute hintereinander gesetzte Hähne mit einem Vorratskolben in Verbindung steht, aus dem man gründlich gereinigten und getrockneten Wasserstoff durch die Quecksilberfalle in die Zelle einlassen kann.

Um den elektrischen Zustand der Folienoberfläche zu ändern, bringt man in die Zelle Wasserstoff von 0,01 bis 0,001 mm Druck und legt an W_1 + 30 V an. Glüht man nun den geerdeten Wolframdraht W_2 elektrisch, so ionisieren die austretenden Glühelektronen den Wasserstoff, und die entstehenden Wasserstoff-Ionen können durch ein an K anliegendes negatives Potential von — 300 V auf die Metallfolie K gezogen werden. Will man K mit Elektronen bombardieren, so bringt man die Zelle auf Hochvakuum, erdet den Silberbelag bei A, glüht W_1 und legt an K ein positives Potential von + 160 V, das die von W_1 abgegebenen Glühelektronen auf die Metallfolie K lenkt.

Um den jeweiligen elektrischen Zustand der Folienoberfläche zu untersuchen, bringt man die Zelle auf Hochvakuum, legt an A + 160 V an, verbindet einen der Kupferstäbe Cu mit dem Elektrometer und mißt die Menge der an K ausgelösten Photoelektronen in Coulomb; gleich darauf ermittelt man nach dem Einschalten des Quarzprismas P in den Strahlengang die Anzahl der in der Vergleichszelle durch die gleiche Lichtintensität ausgelösten Photoelektronen. Da die Vergleichszelle mittels Thermosäule und Panzergalvanometer auf Lichtintensität in cal geeicht ist, ergibt der in ihr ausgelöste Photostrom die Intensität des auf die Folie vorher aufgestrahlten Lichtes in cal. Der Quotient beider Werte ergibt also die lichtelektrische Empfindlichkeit der Folienoberfläche für die betreffende Wellenlänge in $\frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$. Die gleichen Messungen führt man nun bei Bestrahlung mit verschiedenen bekannten Wellenlängen aus und erhält so für den jeweiligen Zustand der Folienoberfläche die Empfindlichkeitskurve, deren Abszisse die Wellenlängen des aufgestrahlten Lichtes und deren Ordinate die pro Lichtintensitätseinheit ausgelöste Elektronenmenge in $\frac{\text{Coul}}{\text{cal}}$ angibt.

Als Elektrometer diente ein hochempfindliches Einfadeninstrument nach Lutz-Edelmann. Die Kapazität der Anordnung wurde mit einem Eichkondensator gemessen.

Durchführung der Versuche und Versuchsergebnisse.

Nachdem man die Zelle und die Wolframdrähte soweit wie möglich entgast hatte, brachte man zunächst die zu untersuchende Metallfolie auf einen einheitlichen Oberflächenzustand, indem man sie mehrere Stunden in Wasserttoff von 1 bis 2 mm Druck auf Rotglut erhitzte und darauf ebenso lange im Hochvakuum glühte. Hierdurch wurde sie von adsorbiertem Sauerstoff befreit, doch ist anzunehmen, daß auch die im Vakuum erhitzte Folie an ihrer Oberfläche noch adsorbierten Wasserstoff besaß, da die Entgasungstemperatur wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Silber und Gold nicht genügend hoch getrieben werden konnte. Die in dieser Weise behandelten Folien werden künftig als „reines" Silber oder Gold bezeichnet.

Die Empfindlichkeitskurve einer „reinen" Silberfolie stellt Kurve I in Figur 2 dar[1]). Ließ man die Folie über Nacht in Wasserstoff stehen, so änderte sich ihre Empfindlichkeit nicht, wie Kurve II in Figur 2 zeigt, die 12 Stunden später nach Kurve I aufgenommen wurde und mit ihr zusammen fällt. Ließ man jedoch einige Zeit lang einen Glühelektronenstrom von $1 \cdot 10^{-5}$ A von W_1 aus nach der Silberfolie K (Fig. 1) übergehen, so war die Empfindlichkeit von K bereits nach 30 Min. stark abgesunken und betrug nach etwa 4 Stunden bei 230 $\mu\mu$ nur noch $^1/_{16}$ der Anfangsempfindlichkeit, bei Wellenlängen größer als

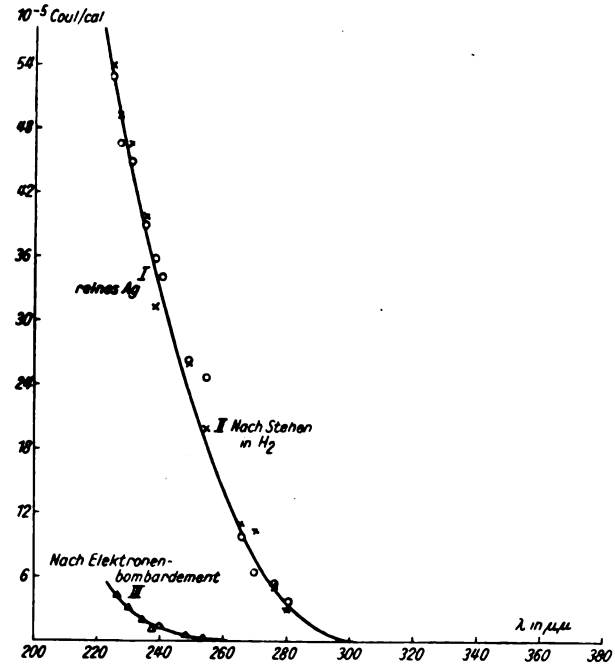
[1]) Die römischen Ziffern geben die Reihenfolge an, in der die Kurven aufgenommen wurden.

Digitized by Google

254 $\mu\mu$ war sie überhaupt nicht mehr meßbar. (Kurve III Fig. 2.)

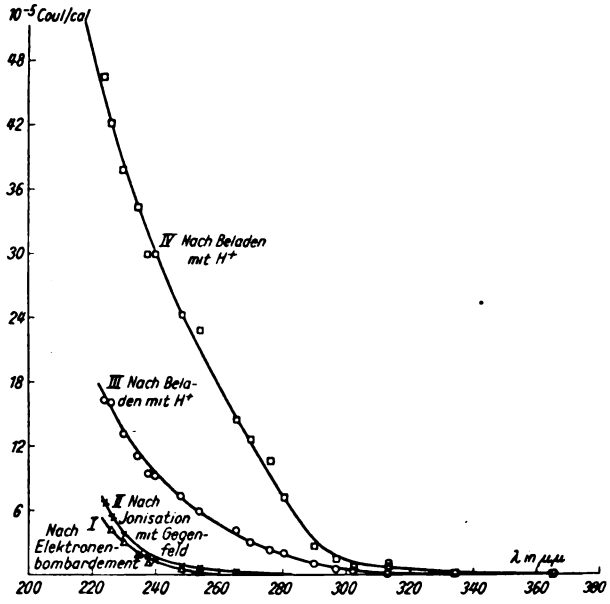
Um nun den Einfluß der Wasserstoffionen zu studieren, wurde in die Zelle ca. $1 \cdot 10^{-2}$ mm Wasserstoff eingelassen und durch Elektronenstoß zwischen W_2 und W_1 (Fig. 1) H^+-Ionen erzeugt. Der Strom zwischen W_2 und W_1 betrug hierbei $1 \cdot 10^{-5}$ A. Legte man währenddem an die Folie K ein schwaches positives Potential von 40 V, so trat auch nach 4 Stunden keine wesentliche Empfindlichkeitserhöhung ein, wie Kurve II Fig. 3 zeigt, die gemessen wurde, nachdem man die Zelle wieder auf Hochvakuum[1]) gebracht hatte. Wurden die H^+-Ionen dagegen während der Ionisierung des Wasserstoffs durch ein entsprechendes Feld (— 300 V an Folie) auf die Folie gezogen, so konnte man nach 4 Stunden bereits eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung auf das Sechsfache bei 230 $\mu\mu$ feststellen, wie man an Kurve III Fig. 3 erkennt. Nach weiterem 14 stündigem Beladen mit Wasserstoff-Ionen war die Empfindlichkeit auf die in Kurve IV Fig. 3 eingetragenen Werte angewachsen. Die so behandelte Silberoberfläche ergibt bei 365 $\mu\mu$ noch Photoelektronen, während die mit Elektronen bombardierte (Kurve I) bereits bei 265 $\mu\mu$ keine lichtelektrische Aufladung mehr aufweist. Vergleicht man jedoch Kurve IV in Fig. 3 mit Kurve I in Fig. 2, so sieht man, daß eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber der „reinen" Folie nicht erzielt wurde.

Um festzustellen, ob dies überhaupt möglich ist, ließ man in einem weiteren Versuch in Wasserstoff von ca. 0,1 mm eine Glimmentladung[2]) zwischen Folie und Wolframdraht übergehen, bei der die Folie als Kathode geschaltet war und wegen der größeren Entladungsströme mit sehr viel mehr Wasserstoff-Ionen beladen wurde als bei den vorausgehenden Versuchen. Wie Kurve I in Fig. 4 zeigt, konnte hierdurch in der Tat noch eine gewisse Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit erzielt werden, jedoch ist die langwellige Grenze nicht weiter vorgeschoben als in Kurve IV Fig. 3. Kurve II in Fig. 4, die nach 12 stündigem Stehen der mit H^+ beladenen Silberfolie im Hochvakuum gemessen wurde, läßt erkennen, daß die an der Silberoberfläche adsorbierten Wasserstoff-Ionen sehr fest sitzen.



Lichtelektrische Elektronenemission von Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Fig. 2.



Lichtelektrische Elektronenemission von Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Fig. 3.

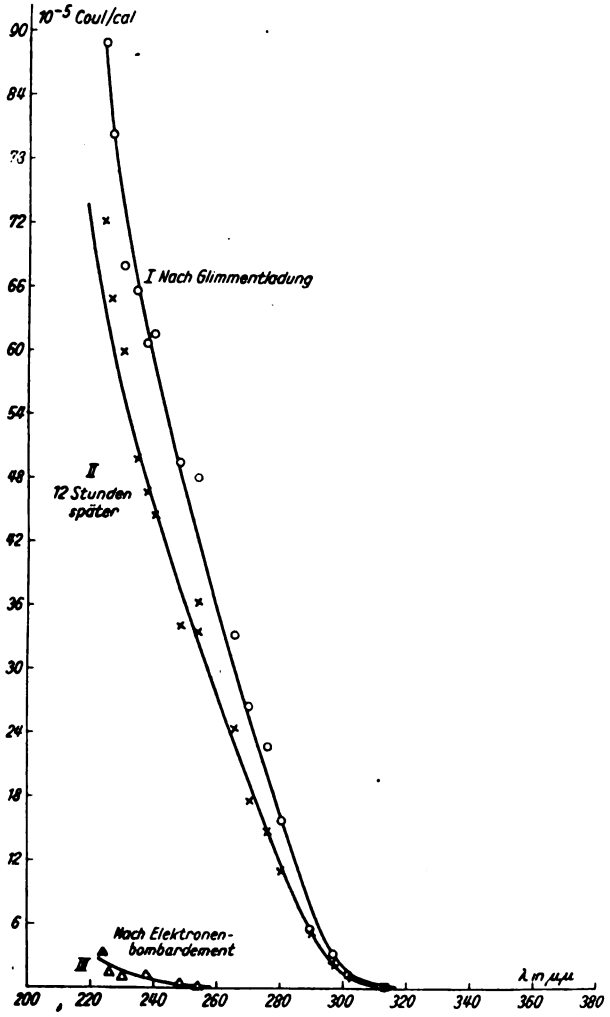
Läßt man indessen zwischen dem Wolframdraht W_1 und der Silberfolie K einen (Glüh-)Elektronenstrom übergehen, so sinkt die lichtelektrische Empfindlichkeit wieder bis auf minimale Beträge (Kurve III in Fig. 4).

Um den Einfluß der Wasserstoff-Ionen und

[1]) Die lichtelektrischen Messungen wurden alle bei Klebvakuum ausgeführt, d. h., wenn das Quecksilber in der Capillaren des Mc. Leod anschlug.

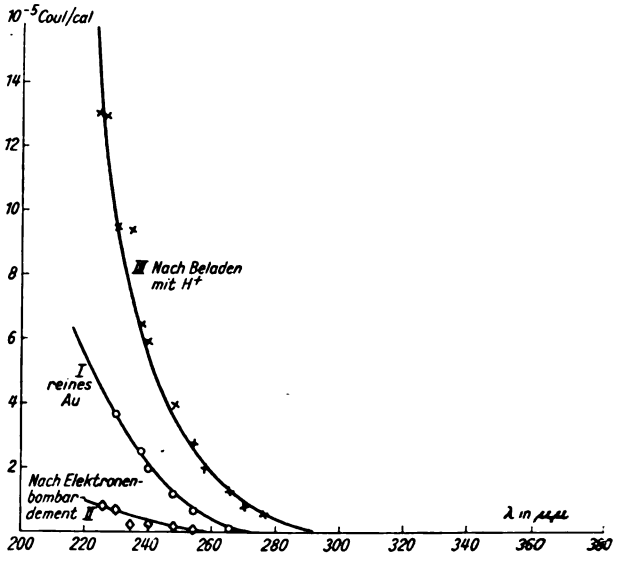
[2]) Versuche, die lichtelektrische Empfindlichkeit von verschiedenen Metallen (Platin, Gold) durch Glimmentladung in Wasserstoff zu erhöhen, sind bereits von Greinacher [Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 797 (1913)] vorgenommen worden; auch Greinacher erzielte eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung, die jedoch schnell zurückging; vielleicht wegen des unzureichenden Vakuums. Die Messungen Greinachers wurden mit spektral unzerlegtem Licht vorgenommen, auch liegen keine quantitativen Angaben über die absolute Größe der Empfindlichkeit vor.

Digitized by Google



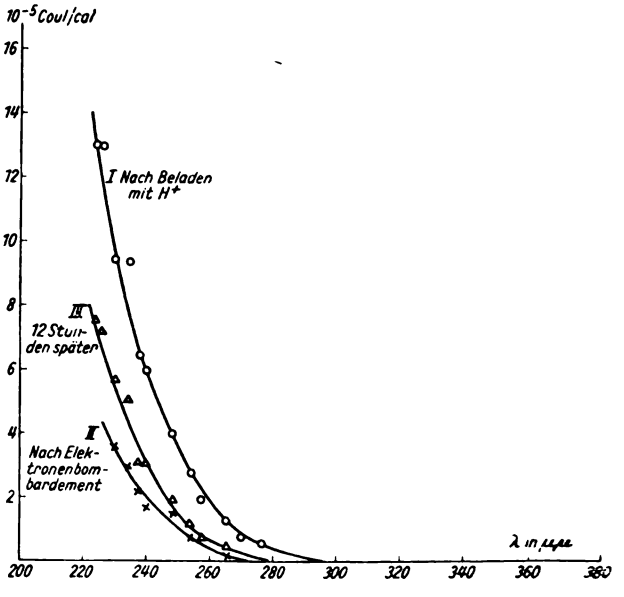
Lichtelektrische Elektronenemission von Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Fig. 4.



Lichtelektrische Elektronenemission von Gold in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Fig. 5.



Lichtelektrische Elektronenemission von Gold in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Fig. 6.

der Elektronen noch bei einem weiteren Metall zu prüfen, wurde in einem zweiten Versuch an Stelle der Silberfolie eine Goldfolie eingesetzt, die man in der gleichen Weise wie die erstere zunächst in Wasserstoff und darauf im Hochvakuum glühte. Kurve I in Fig. 5 gibt die Empfindlichkeitskurve der „reinen" Goldoberfläche wieder. Durch einen auf die Folie auftreffenden Elektronenstrom von $1 \cdot 10^{-5}$ A (+ 160 V an der Folie, W_1 geerdet) wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit auf die Werte der Kurve II Fig. 5 herabgesetzt. Nach etwa 8stündigem Beladen der Goldfolie mit Wasserstoff-Ionen hatte ihre Empfindlichkeit wieder die Werte der Kurve III in Fig. 5 angenommen, die in Kurve I der Fig. 6 noch einmal eingetragen sind. Läßt man jedoch einen Elektronenstrom von $1 \cdot 10^{-5}$ A von dem Glühdraht W_1 auf die Folie übergehen, so sinkt die Empfindlichkeit bereits in 15 Min. auf die in Kurve II Fig. 6 eingetragenen Punkte. Um schließlich noch festzustellen, wie lange sich die durch Elektronenbombardement hervorgerufene Empfindlichkeitsverminderung hält, wurde die bombardierte Folie 12 Stunden lang im Hochvakuum sich selbst überlassen. Kurve III in Fig. 6 zeigt, daß die Empfindlichkeit hierdurch wieder angewachsen ist.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß die Empfindlichkeitsverminderung nicht eintrat, wenn die Silber- oder Goldfolie bei glühendem Wolframdraht geerdet war, daß also die Empfindlichkeitsabnahme tatsächlich durch den übergehenden Elektronenstrom erzeugt wurde. Ebenso ist die Empfindlichkeitssteigerung bei der

Digitized by Google

Glimmentladung bzw. dem Ionenbombardement nicht auf Bestäubung der Folie mit dem Thorium des (thorierten) Wolframdrahtes zurückzuführen, wie in zwei besonderen Versuchen festgestellt wurde, bei denen man die Wolframdrähte durch Silber- bzw. Goldfolien ersetzte. Ließ man nun die Glimmentladung in Wasserstoff zwischen zwei gleichartigen Elektroden übergehen (die Beobachtungsfolie als Kathode geschaltet), so erhielt man die gleiche Empfindlichkeitserhöhung wie bei der oben beschriebenen Anordnung.

Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse wie folgt darstellen. Durch Beladen mit Wasserstoff-Ionen, die durch Elektronenstoß erzeugt werden, läßt sich die lichtelektrische Empfindlichkeit von Silber- und Goldoberflächen beträchtlich erhöhen und die langwellige Grenze der Erregbarkeit weit vorschieben. Die aufgebrachten Ionen bilden wahrscheinlich keine direkten chemischen Verbindungen mit dem Metall[1]), sondern sitzen als Ionen auf seiner Oberfläche; sie lassen sich auch durch mehrstündiges Stehen im Hochvakuum nicht entfernen.

Es ist anzunehmen, daß es sich tatsächlich um adsorbierte Ionen, nicht um Wasserstoffatome oder -moleküle handelt, denn durch einen auf die Metalloberfläche auftreffenden Elektronenstrom wird die Empfindlichkeit wieder stark herabgesetzt, und zwar ist die Größe der Empfindlichkeitserniedrigung, soweit in besonderen Versuchen bisher festgestellt werden konnte, im wesentlichen von der Größe und Dauer des übergehenden Elektronenstroms, nicht von der Höhe des Potentials zwischen Glühdraht und Folie abhängig.

Die Metallfolie, deren Empfindlichkeit durch Auftreffen von Elektronen vermindert wurde, nimmt innerhalb einiger Stunden wieder größere Empfindlichkeiten an. Sie ist offenbar heftig bestrebt, Wasserstoff-Ionen von den umgebenden Metallteilen her oder aus dem Innern an ihre Oberfläche zu ziehen.

[1]) Vgl. hierzu die Zusammenstellung von G. Hüttig, Ztschr. f. angew. Chem. 1926, S. 67.

Durch die auf die Metalloberfläche auftreffenden Elektronen wird nicht nur die Gesamtmenge der von verschiedenen Spektralbereichen ausgelösten Photoelektronen erniedrigt, sondern auch die langwellige Erregbarkeitsgrenze nach kurzen Wellen verschoben und damit die „Elektronenaustrittsarbeit" Φ_0 erhöht. Nimmt man also in der Oberfläche des wirklich reinen Metalles (ohne adsorbierte Ionen, Atome oder Moleküle) eine der Elektronenaustrittsarbeit entsprechende Potentialschwelle an, so wird diese durch adsorbierte Wasserstoff-Ionen erniedrigt[1]).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich vielleicht auf die heterogene Katalyse anwenden, deren eigentlicher Mechanismus an der Oberfläche des Katalysators noch wenig erforscht ist. So könnte z. B. die Erleichterung der Elektronenabgabe von Metalloberflächen durch adsorbierte Wasserstoff-Ionen bei der Hydrierung eine ausschlaggebende Rolle spielen[2]).

Ferner ist auch wahrscheinlich, daß die adsorbierten Ionen die Metalloberfläche nicht gleichmäßig bedecken, sondern an einzelnen Stellen sitzen. Die Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit Φ_0 und damit der Potentialschwelle in der Metalloberfläche wäre also nur an einzelnen Punkten vorhanden, in deren Umgebung die Austrittsarbeit und damit auch die zu überwindende Potentialschwelle relativ hohe Werte annehmen würde. In der Nähe der adsorbierten Ionen müssen also beträchtliche elektrische Felder von molekularen Dimensionen auftreten, die herankommende Moleküle deformieren und damit in den reaktionsfähigen Zustand versetzen könnten[3]). Damit wären die „aktiven Zentren" in gewissen Fällen der heterogenen Katalyse zu erklären. Die Aktivierung eines Katalysators würde in solchen Fällen auf Veränderungen des elektrischen Zustandes seiner Oberfläche hinauslaufen.

Breslau, Phys.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.

[1]) Durch adsorbierte elektronegative Gase wird sie sehr wahrscheinlich erhöht.

[2]) Vgl. z. B. O. Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **118**, 193, (1925).

[3]) Bodenstein, Lieb. Ann. **440**, 177 (1924).

DISKUSSION.

Herr Swinne-Bln.-Siemensstadt: Bei Telefunken ist bereits vor 12 Jahren gefunden worden, daß durch Wasserstoffbeladung bei Wolfram eine Verschiebung der glühelektrischen Emission im gleichen Sinne erfolgt, wie der Herr Vortragende lichtelektrisch bei Ag und Au festgestellt hat.

Antwort des Vortragenden: Man hatte damals jedoch noch nicht festgestellt, daß diese Emissionsverstärkung durch H^+-Ionen hervorgerufen wird, die an die Oberflächen des Metalls gelangen.

Herr v. Hartel-Dahlem: Bei der Herstellung von Photozellen — wie sie 1925 erstmalig angegeben wurde — durch Elektrolyse von Glas ist der Fall gegeben, daß das Natrium dauernd durch Elektronen bombardiert wird. Daraus erklärt sich die gefundene kleinere Empfindlichkeit gegenüber den durch Hineindestillieren des Metalles gewonnenen Zellen. Eingebrachter Wasserstoff, der mit Hilfe des Glühfadens ionisiert wird, sollte demnach eine wesentliche Steigerung — vielleicht auf das 100fache — der Empfindlichkeit bewirken.

Antwort des Vortragenden: Dies ist durchaus zu erwarten.

Herr Eucken-Breslau weist auf die Möglichkeit hin, mit Hilfe dieser Erscheinungen nähere Kenntnis über die für katalytische Prozesse so wichtigen Kraftfelder an Oberflächen zu erlangen.

Herr Swinne-Bln.-Siemensstadt: Zu den Ausführungen des Herrn Eucken über die Beziehungen der Ober-

Digitized by Google

flächenaktivität bei lichtelektrischen Zellen zur Katalysation sei bemerkt, daß das vollständige Analoge auch bei Glühkathoden vorliegt, denn die Rezepte der Formierung der Glühkathoden laufen auf die Herstellung aktiver Stellen hinaus.

Antwort des Vortragenden: Bei Glühkathoden lassen sich solche Vorgänge allerdings nicht so einwandfrei verfolgen wie auf lichtelektrischem Wege, da durch die bei Glühkathoden erforderliche hohe Temperatur die durch Aktivierung der Oberfläche erzielten Veränderungen wieder rückgängig gemacht werden können.

Herren O. Koenig und E. Lange-München:

ÜBER DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROKAPILLARKURVE DES QUECKSILBERS[1]).

EIN BEITRAG ZUR FRAGE NACH DEM ABSOLUTWERT ELEKTROCHEMISCHER POTENTIALE.

Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

Zur Erlangung von Einzelwerten von Hydratationswärmen der Ionen auf Grund der Formel:

$$W = S - J - \xi - \left(F \cdot e - F \cdot T \frac{de}{dT}\right)$$

benötigt man die heute noch nicht sicher bekannten Einzelpotentiale $e_{Me/Lösung}$ und deren Temperaturkoeffizienten.

Die experimentellen Bestimmungsmethoden von Einzelpotentialen lassen sich im wesentlichen in eine elektrokinetische und kapillarelektrische Gruppe einteilen. Die letztere als die von vornherein etwas zuverlässigere stützt sich auf die Anwendung des Gibbsschen Adsorptionssatzes $d\sigma = -\Sigma \Gamma_i d\mu_i$ auf die Elektrokapillarkurve (die $\sigma - \psi$-Kurve). Diese Methode hängt, abgesehen von der Innehaltung gewisser experimenteller Voraussetzungen, wesentlich von der hypothetischen Annahme ab, daß bei $\frac{d\sigma}{d\psi} = -2F \cdot \Gamma = 0$ auch das thermodynamische Potential ψ an der Grenzfläche Hg, Lösung $= 0$ ist.

Die praktische Ausnutzung dieser Grundlage erfordert konstante Bezugselektroden, e, bei denen Kontakt- und Flüssigkeitspotentiale praktisch eliminiert sind ($\varphi = e - \psi$, $d\varphi = -d\psi$). Die notwendige Hg_2^{++}-Konzentrationsverminderung ist durch direkte Verdünnung nur bis zu einer gewissen Grenze durchführbar ($\sigma - \varphi$-Kurven). Mittels elektrochemischer Konzentrationspolarisation im Kapillarelektrometer lassen sich dagegen bei Beachtung einiger weiterer experimenteller Voraussetzungen $\sigma - \varphi^p$-Kurven bis zu noch negativeren ψ-Werten aufnehmen, wie an Hand von Arbeiten von Eucken und Herzfeld erörtert wird. Der Unterschied zwischen $\sigma - \varphi^p$-Kurven bei Gegenwart von überschüssigem, spezifische Polarisationsstörungen verhindernden Fremdelektrolyt und in reinen Hg-Salzlösungen, ohne Fremdelektrolyt, wird an Hand eines experimentellen Vergleiches veranschaulicht. Auf dieser Grundlage ergeben sich einige Kontrollmethoden für die anzustrebende Identität von so gemessenen $\sigma - \varphi^p$- mit den theoretisch übersichtlicheren $\sigma - \varphi$-Kurven.

Dem eingangs erwähnten Ziel entsprechend wurden $\sigma - \varphi^p$-Kurven bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen aufgenommen. Die wesentlichen Ergebnisse sind u. a. unter der oben erwähnten Annahme $\psi = 0$ bei $\Gamma = 0$, ein Wert für de/dT der Bezugselektrode, woraus sich für die untersuchte ca. 1 n-KNO_3, 0,01 n-$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung die konzentrationsabhängige latente Wärme Q'_{lat} für die Bildung des Hg_2^{++}-Ions aus metallischem Hg zu $-2{,}7 \pm 2{,}7$ kcal/Mol ergeben würde. Der auf unendliche Verdünnungen umgerechnete Wert der Bildungswärme des Hg_2^{++}-Ions — für den Fall des Überganges aus neutralem Metall in neutrale Lösung — betrüge hiernach $U = -44{,}3 \pm 3{,}7$ kcal/Mol.

Orientierende Versuche, die latente Wärmetönung auch direkt in einem hochempfindlichen Differentialkalorimeter zu messen, haben aber zu einem dem obigen Wert widersprechenden Resultat, $Q''_{lat} = +3{,}2$ kcal/Mol geführt.

Diese zwischen dem hypothetischen und dem gemessenen Wert gefundene Unstimmigkeit zeigt, daß vor allem die Grundannahme des ersten Weges, $\psi = 0$ bei $\Gamma = 0$, mit den Tatsachen in Widerspruch gerät, daß also im Maximum der Elektrokapillarkurve kaum das Potential Null herrschen dürfte.

Praktisch hypothesenfrei läßt sich die konzentrationsabhängige differentielle Adsorptionswärme Q_d des Hg_2^{++}-Ions für dieselbe Lösung zu $+3{,}0$ kcal/Mol berechnen.

Zum Schluß wird auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Kontaktpotentialen $e_{Me/Me'}$ bei der gegenseitigen Umrechnung von Einzelpotentialen hingewiesen. Diese Kontaktpotentiale sind heute allerdings noch in fast keinem Falle genau bekannt.

1. Bedeutung absoluter elektrochemischer Potentiale zur Bestimmung von Ionenhydratationswärmen.

An der Grenze zwischen zwei Phasen eines heterogenen Systems bestehen auf Grund der Anreicherung von Ionen oder infolge von Parallelrichtung von Dipolen im allgemeinen elektrostatische Potentialdifferenzen. Die bekanntesten davon sind die Potentialsprünge Metall/Elektrolytlösung. Obgleich vier Jahrzehnte seit der Aufstellung der Ionentheorie durch Arrhenius vergangen sind, wissen wir heute noch nicht sicher, wie groß etwa der Potentialsprung zwischen einer Silberelektrode und einer x-normalen $AgNO_3$-Lösung ist. Nur über die Differenzen zwischen solchen zu einer galvanischen Kette vereinigten Potentialsprüngen sind wir zum Teil sogar recht gut unterrichtet. Für die meisten Zwecke genügt dies auch, aber in einigen Fällen kommt man ohne die Kenntnis der Absolutwerte nicht aus.

Hierzu gehört z. B. die Bestimmung der Einzelwerte der Hydratationswärmen der Ionen auf experimenteller Grundlage[1, 2]). Denken wir uns etwa die Ag-Elektrode in einer 1 n-$AgNO_3$-Lösung und bezeichnen wir den sich einstellenden Gleichgewichtspotentialsprung zwischen beiden mit e. Dann ist $-F \cdot e$ ein Maß für die abgegebene freie Energie beim Übergang

---

[1]) Im Vergleich zu dem von E. Lange gehaltenen Vortrag erweitert.

[1]) K. Fajans, Verh. d. D. physik. Ges. **21**, 549 (1919); **21**, 709 (1919: vgl. dazu M. Born, ebenda S. 679; siehe auch K. Fajans, Naturwiss. **9**, 729 (1921).

[2]) W. M. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1234 (1926).

Digitized by Google

eines Ag-Ions aus dem neutralen[1]) Metall in die neutrale[1]) Lösung. Nach Helmholtz-Gibbs folgt als zugehörige abgegebene Gesamtenergie U_p

$$U_p = -\left(e \cdot F - T \cdot F \cdot \frac{de}{dT}\right)^{2}).$$

Nun kann man sich den Übergang eines Ag^+-Ions auch so vollzogen denken, daß zuerst ein Ag-Atom unter Aufwand der Sublimationswärme S aus dem neutralen Metall verdampft und dann durch Zufuhr der Ionisierungsenergie J in ein gasförmiges Ag-Ion und ein Elektron gespalten wird. Das Elektron wird unter Abgabe der entsprechenden Elektronenaustrittsenergie ξ in das neutrale Ag-Metall zurückgebracht, während das Ion unter Entwicklung der Hydratationswärme W^+ in die neutrale Lösung eintritt. Es ist also

$$-\left(F \cdot e - T \cdot F \cdot \frac{de}{dT}\right) = U_p = -S - J + \xi + W^+.$$

Daraus folgt für das unbekannte W^+:

$$W^+ = S + J - \xi - \left(F \cdot e - T \cdot F \cdot \frac{de}{dt}\right).$$

S, J und ξ sind für einige Metalle bekannt; man braucht also, um die Einzelwerte W^+ von Hydratationswärmen berechnen[3]) zu können, außer dem Wert des absoluten Potentials e der betreffenden Elektrode noch den dazugehörigen Temperaturkoeffizienten $\frac{de}{dT}$.

2. Die Voraussetzungen der Bestimmungsmöglichkeit absoluter Potentiale mittels Elektrokapillarkurven.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, solche absolute Potentiale e zu messen[4]). Die bekanntesten lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen: Die der kapillarelektrischen und die der elektrokinetischen Versuche[5]). Keine von diesen beiden Methodengruppen kann als endgültig und einwandfrei angesehen werden, die von vornherein etwas zuverlässigere ist die kapillarelektrische, die sich auf die Erscheinung der Elektrokapillarität stützt. Um die theoretischen und experimentellen Voraussetzungen der Brauchbarkeit dieser Methode beurteilen zu können, möge kurz auf einige Grundlagen[1]) eingegangen werden.

Die Grundtatsache der Elektrokapillarität des Quecksilbers betrifft die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung σ zwischen dem Quecksilber und einer Hg_2^{++}-Lösung von dem an dieser Grenze herrschenden, durch die Merkuroionenkonzentration bestimmten Grenzflächenpotential, das wir mit ψ bezeichnen wollen. Qualitativ pflegt man den Sachverhalt bekanntlich wie folgt zu erklären. Ist die Hg_2^{++}-Konzentration der Lösung gerade so groß, daß das Metall keine elektrische Überschußladung aufweist, so werde die zugehörige Grenzflächenspannung mit σ^{max} bezeichnet. Bei höherer Hg_2^{++}-Konzentration sind in der Oberfläche des Metalls positive Ladungen angesammelt und in der angrenzenden Lösung ist ein gleich großer Überschuß von negativen Ladungen vorhanden. Ist andererseits die Hg_2^{++}-Konzentration kleiner, so ist das Metall negativ und die Lösung positiv geladen. Da sich gleichnamige Ladungen parallel zur Oberfläche stets abstoßen, so unterstützen die bei einer positiven Adsorption sich in die Grenzfläche drängenden Ionen eine Dehnung der Grenzfläche und vermindern sowohl bei positiver als auch bei negativer Ladung die Grenzflächenspannung von σ^{max} auf σ.

a) Die thermodynamischen Voraussetzungen einfach deutbarer $\sigma - \psi$-Kurven.

Die strenge quantitative thermodynamische Beziehung stammt von J. W. Gibbs[2]) und lautet in der allgemeinsten Form für konstante Temperatur:

$$d\sigma = -\Sigma \Gamma_i \cdot d\mu_i,$$

wobei Γ_i die pro cm^2 Grenzfläche vorhandene Anreicherung am gelösten Stoff i und $d\mu_i$ die Änderung dessen thermodynamischen Potentials μ_i darstellt. Für den hier vorliegenden Sonderfall einer $\sigma - \psi$-Kurve für eine mit HNO_3 angesäuerte, KNO_3 enthaltende $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung lautet die sich auf die unabhängigen Bestandteile beziehende Gleichung:

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{++}} \cdot d\mu_{Hg_2^{++}} - \Gamma_{Hg} \cdot d\mu_{Hg} - \Gamma_{H_2O} \cdot d\mu_{H_2O} - \Gamma_{K^+} \cdot d\mu_{K^+} - \Gamma_{NO_3^-} \cdot d\mu_{NO_3^-} - \Gamma_{H^+} \cdot d\mu_{H^+}{}^{3}).$$

---

[1]) Neutral heißt, daß + - und — -Ladungen in gleicher Zahl vorhanden sind.

[2]) Wi. Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **11**, 506 (1893) und H. Jahn, Ztschr. physikal. Chem. **18**, 421 (1895).

[3]) E. Lange, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Band 19, Heft 6, S. 16 (1928).

[4]) Für eine Zusammenstellung der Literatur über Bestimmung absoluter Potentiale bis 1907 siehe W. Palmaer, Ztschr. physikal. Chem. **59**, 187 (1907).

[5]) Die wichtigsten elektrokinetischen Versuche zur Bestimmung absoluter Potentiale sind die von J. Billitzer mit Metallteilchen [Ztschr. physikal. Chem. **45**, 327 (1903)] und von A. Garrison [Journ. Am. chem. soc. **45**, 37 (1923)]. Auch die Versuche von K. Bennewitz und J. Schulz [Ztschr. physikal. Chem. **124**, 115 (1926)] können vielleicht hier eingereiht werden.

[1]) Für eine Übersicht über die wichtigsten Grundlagen siehe den Aufsatz A. Frumkins in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften", Band VII, S. 235—275 (1928).

[2]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von Wi. Ostwald, S. 258—387 (Leipzig 1892).

[3]) Die Berücksichtigung eines besonderen Gliedes $\Gamma_{Hg^{++}} \cdot d\mu_{Hg^{++}}$ für das Mercuriion ist nicht notwendig da wegen des Gleichgewichtes: $Hg_2^{++} = Hg + Hg^{++}$ bei konstantem μ_{Hg}, $d\mu_{Hg^{++}} = d\mu_{Hg_2^{++}}$ ist, und da unter dem obigen $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ streng genommen nicht die Adsorption des Mercuroions allein, sondern die gesamte adsorbierte Menge von allen Quecksilberionen überhaupt, gleichgültig welcher Art — also die Summe $(\Gamma_{Hg_2^{++}} + \Gamma_{Hg^{++}})$ — zu verstehen ist. Hierbei ist $\Gamma_{Hg^{++}}$ viel

Digitized by Google

In dieser Beziehung setzt man $\Gamma_{H_2O} = 0$ und definiert[1]) damit eine geometrisch festgelegte Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Erst auf diese Weise bekommen auch die anderen Γ_i-Werte numerische Bedeutung. Da unter normalen Verhältnissen das System keine merklichen Mengen von Bestandteilen enthält, die in Hg-Metall löslich sind, so ist in diesen Fällen das Hg als Bodenkörper zu betrachten, infolgedessen μ_{Hg} als konstant und $d\mu_{Hg} = 0$ zu setzen. Hält man nun noch die Konzentration der Fremdionen H^+, K^+ konstant, so bleibt übrig $d\sigma = \Gamma_{Hg_2^{++}} \cdot d\mu_{Hg_2^{++}} - \Gamma_{NO_3^-} \cdot d\mu_{NO_3^-}$.

Ist bei einem großen Überschuß von KNO_3 in sehr verdünnten Hg_2^{++}-Salzlösungen auch $\mu_{NO_3^-}$ sehr groß gegenüber $\mu_{Hg_2^{++}}$, so ist bei Zusatz von wenig $Hg_2(NO_3)_2$ trotz endlichem $d\mu_{Hg_2^{++}}$ doch $d\mu_{NO_3^-} = 0$. Dann bleibt übrig

$$d\sigma = -\Gamma_{Hg_2^{++}} \cdot d\mu_{Hg_2^{++}},$$

oder da

$$d\mu_{Hg_2^{++}} = 2 \cdot F \cdot d\psi$$

ist,

$$d\sigma = -2F\,\Gamma_{Hg_2^{++}} \cdot d\psi, \quad \text{oder} \quad \frac{d\sigma}{d\psi} = -2F \cdot \Gamma_{Hg_2^{++}},$$

d. h. man kann aus der Neigung der σ-ψ-Kurve die Menge $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ adsorbierter Hg_2^{++}-Ionen errechnen.

Nun geht aus der kinetischen Theorie der elektrischen Doppelschicht[2, 3, 4]) hervor, daß sich ein positives $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ im allgemeinen aus der algebraischen Summe einer Anreicherung von Hg_2^{++} im Metall, und einer Verarmung in der angrenzenden Lösungsschicht besteht. Genau so wie bei dem Unterschied zwischen kapillaraktiven und kapillarinaktiven Stoffen kann eine Anreicherung zahlenmäßig stets viel größer sein als eine Verarmung, vor allem bei geringen Konzentrationen. Ist also schon allgemein in reiner $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung bei positiver Ladung des Metalles die negative Seite der Doppelschicht weniger durch Verarmung an Hg_2^{++} als vielmehr durch Anreicherung von NO_3^--Ionen bedingt, so ist dies noch mehr der Fall, wenn ein Überschuß von KNO_3 vorhanden ist, da dadurch bei gleichem Potential die Dicke der Doppelschicht — analog wie es das $\varkappa$ in der Debye-Hückelschen Theorie besagt — geringer, der Verarmungsanteil von $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ also noch kleiner gegenüber dem im Metall sitzenden Überschuß ist.

Dann stellt $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ ein Maß dar für die äquivalente positive Ladung $E = 2F \cdot \Gamma_{Hg_2^{++}}$ von 1 cm² Hg-Metall-Oberfläche, so daß man auch schreiben kann: $\frac{\partial\sigma}{\partial\psi} = -E$ [1]).

Nun gibt bekanntlich die $\sigma - \psi$-Kurve bei einem bestimmten ψ-Wert ein Maximum. In diesem Spezialfall ist $\frac{d\sigma}{d\psi} = 0$, d. h. unter oben genannten Voraussetzungen ist dann auch die Ladung $E = 0$. Macht man nun die Annahme, daß ein endlicher Absolutwert von ψ nur durch Anhäufung von Ionen im Metall bzw. in der angrenzenden Lösungsschicht, also nicht durch gerichtete H_2O-Dipole oder adsorbierte Salzmoleküle bedingt ist, so folgt, daß im Maximum einer $\sigma - \psi$-Kurve auch ψ selbst $= 0$ ist. M. a. W., das unter gewissen Umständen beobachtbare σ^{max} könnte bei einigen experimentell eingehaltenen bzw. theoretisch an-

---

kleiner als $\Gamma_{Hg_2^{++}}$, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist bei konstantem a_{Hg} immer $\frac{a_{Hg_2^{++}}}{a_{Hg^{++}}} = K$, so daß man, wenn $n_{Hg_2^{++}}$ und $n_{Hg^{++}}$ die gesamten in der Lösung vorhandenen Mengen (in Molen) von Hg_2^{++} und Hg^{++} sind, mit großer Annäherung (Gültigkeit der idealen Gasgesetze oder auch des Prinzips der Ionenstärke) schreiben kann (a): $\frac{n_{Hg_2^{++}}}{n_{Hg^{++}}} = K$. Wird nun die Grenzfläche um 1 cm² vergrößert, so verschwinden $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ Mol Hg_2^{++}, $\Gamma_{Hg^{++}}$ Mol Hg^{++} aus der Lösung, indem sie an der neugebildeten Grenzfläche adsorbiert werden. Da dabei das Gleichgewicht aufrecht erhalten bleibt, muß auch (b): $\frac{\mu_{Hg_2^{++}} - \Gamma_{Hg_2^{++}}}{\mu_{Hg^{++}} - \Gamma_{Hg^{++}}} = K$ sein. Aus den Beziehungen (a) und (b) folgt $\Gamma_{Hg_2^{++}} = K\,\Gamma_{Hg^{++}}$. Nach E. Abel [Ztschr. anorg. Chem. 26, 361 (1901); vgl. auch A. Ogg, Ztschr. physikal. Chem. 27, 285 (1898)] hat die Gleichgewichtskonstante K den Wert 119,8 bei 25,0° C. Für jede 119,8 Mol Mercurosalz, die durch Grenzflächenvergrößerung der Lösung entzogen werden, muß also (ca.) 1 Mol Mercurisalz aus der Lösung verschwinden. Hieraus darf übrigens nicht geschlossen werden, daß Hg_2^{++} und Hg^{++} in denselben Mengenverhältnissen, in denen sie aus der Lösung verschwinden, auch in der gebildeten Doppelschicht tatsächlich noch vorhanden sind.

[1]) Siehe Fußnote [2]), S. 687 rechts.

[2]) K. F. Herzfeld, Physikal. Ztschr. 21, 28, 61 (1920).

[3]) D. L. Chapman, Phil. Mag. 25, 475 (1913).

[4]) O. Stern, Ztschr. Elektrochem. 30, 508 (1924).

[1]) Die von A. Frumkin in seinen Tropfversuchen [Ztschr. physikal. Chem. 103, 55 (1923)] gemessenen, pro cm² neu gebildeter Grenzfläche im Leiter verschobenen Elektrizitätsmengen sind nur dann ein Maß für die in der Metalloberfläche sitzenden Ladungsmengen, wenn während der Dehnung keine Ladungen zwischen den beiden Phasen ausgetauscht werden. Diese Voraussetzung ist nur erfüllt, a) wenn das Hg auf konstantem Potential gehalten wird, z. B. durch Verbindung mit einer großen unpolarisierbaren Gegenelektrode; b) wenn die Hg_2^{++}-Konzentration in der angrenzenden Lösungsschicht gegenüber der Konzentration anderer Kationen, z. B. K^+, H^+, zu vernachlässigen ist, c) wenn die Potentialverhältnisse so liegen, daß bei der Grenzflächenvergrößerung keine elektrochemische Oxydation oder Reduktion fremder Ionen stattfindet, was z. B. in Form der H_2-Ausscheidung im Gebiet des kathodischen Endes der $\sigma - \varphi$-Kurve der Fall wäre.

In den Fällen aber, wo eine Übereinstimmung der im Tropfversuch gemessenen Elektrizitätsmengen mit der aus der Neigung $\frac{d\sigma}{d\varphi^p}$ der unter denselben Bedingungen bestimmten $\sigma - \varphi^p$-Kurven berechneten Ladungsmengen vorliegt, kann dies als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die wirkliche molekulare Trennungsfläche Hg-Metall, Lösung zusammenfällt mit der definitionsgemäß durch $\Gamma_{H_2O} = 0$ willkürlich festgelegten geometrischen Trennungsfläche.

Digitized by Google

genommenen Voraussetzungen als ein Anzeichen für das Vorhandensein eines Potentialsprunges $\psi = 0$ angesehen werden[1]).

b) Die zur Aufstellung von $\sigma - \psi$-Kurven notwendigen experimentellen Voraussetzungen.

Die praktische Aufstellung von $\sigma - \psi$-Kurven ist nur mittels einer Gegenelektrode durchführbar: man kann die Änderungen $d\psi$ nur in einer galvanischen Kette messen, die außer der Kapillarelektrode eine Bezugselektrode mit konstantem Einzelpotential e enthält und bei der das Flüssigkeitspotential e_f entweder eliminiert oder wenigstens konstant gehalten ist. Das durch Kompensation meßbare Gesamtpotential φ der Kette ist dann gegeben durch die Gleichung

$$\varphi = e - e_{Me/Hg} - \psi \pm e_f,$$

wobei $e_{Me/Hg}$ das konstante Kontaktpotential zwischen den beiden Metallen darstellt. Im Fall einer Hg-Gegenelektrode fällt dieses Kontaktpotential fort. Auf jeden Fall lautet dann die Gleichung, bei konstantem e_f: $d\psi = -d\varphi$. Unter diesen Voraussetzungen kann man also die gesuchte Neigung $\frac{d\sigma}{d\psi}$ der $\sigma - \psi$-Kurve in Form der negativen Neigung, $-\frac{d\sigma}{d\varphi}$ der experimentell eher zugänglichen $\sigma - \varphi$-Kurve erhalten.

Nimmt man bei σ^{max}, $\psi = 0$ an, und ist e_f eliminiert, so erhält man

$$\varphi^{max} = e \quad \text{bzw.} \quad \varphi^{max} = e - e_{Me-Hg};$$

d. h. es ist φ^{max} gleich dem Einzelpotential der Hg-Bezugselektrode bzw. dem um $e_{Me/Hg}$ verminderten Einzelpotential der Fremdmetallelektrode. Auf dieser hypothetischen Folgerung der $\sigma - \varphi$-Kurven des Hg beruht ihr seit langem umstrittener praktischer Gebrauch zur Bestimmung von Einzelpotentialsprüngen.

Die zur Aufstellung einer $\sigma - \varphi$-Kurve notwendige allmähliche Verringerung der Hg_2^{++}-Konzentration würde am durchsichtigsten durch einfache Verdünnung der Lösung, und zwar aus thermodynamischen Gründen bei konstant gehaltener Fremdelektrolytkonzentration erfolgen, was wir kurz als Verdünnungsversuch[2]) bezeichnen wollen. In definierter Weise läßt sich diese Verdünnung aus verschiedenen Gründen so nur bis zu einer gewissen unteren Grenze praktisch durchführen, da dann die an der Grenzfläche sich abspielenden irreversiblen Auflösungsprozesse zu undefinierten, zeitlich veränderlichen Hg_2^{++}-Konzentrationen führen. Zu stärkeren Verdünnungen führt die Methode von W. Nernst[1]), die Konzentration der Hg_2^{++}-Ionen durch Bildung schwer löslicher oder komplexer Hg-Salze herabzusetzen. Die damit verbundene gleichzeitige Variation der Fremdionenkonzentration läßt allerdings aus oben genannten thermodynamischen Gründen keine einfache $\sigma - \varphi$-Kurve erwarten.

c) Die Aufstellung von $\sigma - \varphi^p$-Kurven mittels elektrochemischer Polarisation.

Ein anderer einfacher Weg scheint auf den ersten Blick der zu sein, zur Verminderung der Hg_2^{++}-Konzentration die häufig angewandte Methode der elektrochemischen Konzentrationspolarisation zu verwenden, deren Ausführung wir als Polarisationsversuch bezeichnen wollen. Der im sog. Kapillarelektrometer[2]) verwendete Grundgedanke ist der, daß eine bekannte Potentialdifferenz φ^p zwischen Kapillar- und Bezugselektrode von außen angelegt wird, wobei die Lösung in der Nähe der kathodisch polarisierten kleinen Kapillarelektrode durch Elektrolyse an Hg^{++}-Ionen verarmt. Bei dem sich fast augenblicklich einstellenden, stationären Zustand wird die angelegte Potentialdifferenz φ^p durch entsprechende entstehende Gegenpotentiale kompensiert, so daß nur noch ein sehr geringer „Depolarisationsstrom" fließt. Das Gleichgewichtspotential ψ kann dabei so stark sinken, daß die daraus formal berechenbaren Hg_2^{++}-Konzentrationen keine reale Bedeutung mehr besitzen[3]). Auf jeden Fall findet zwischen dem unveränderten Hauptteil der Lösung von konstanter Konzentration außerhalb der Kapillare und der Lösung in unmittelbarer Berührung mit dem Hg in der Kapillare eine dauernde Diffusion von Hg_2^{++}-Ionen statt, die als Träger des sehr schwachen Depolarisationsstromes wirken. Durch die Polarisation werden die Konzentrationen der anderen Bestandteile der Lösung, also auch deren thermodynamische Potentiale μ praktisch nicht verändert, so daß die für eine einfache Bedeutung der $\sigma - \varphi$-Kurven notwendigen thermodynamischen Voraussetzungen erfüllt bleiben. Andererseits wird sich aber die Hg_2^{++}-Konzentration in unmittelbarer Nähe der Kapillarelektrode nur entsprechend dem an der Grenzfläche herrschenden und durch die angelegte

[1]) Es liegen allerdings sich auf Versuche in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COCH_3) stützende Einwände A. Frumkins [Ztschr. physikal. Chem. **103**, 43, 55 (1923)] gegen diese Annahme vor, die zwar die Berechtigung derselben in Zweifel ziehen, aber wohl noch nicht als endgültig angesehen werden können.

[2]) Diese Idee liegt dem bekannten Versuch von K. Bennewitz und A. Delijannis [Ztschr. physikal. Chem. **125**, 144 (1927)] zugrunde, der seine genaue Durchführung von A. Frumkin und A. Obrutschewa [Ztschr. physikal. Chem. **138**, 246 (1928)] gefunden hat.

[1]) W. Nernst, Beilage zu Wied. Annalen **58** (1896); Ztschr. Elektrochem. **4**, 29 (1897).

[2]) Erfunden von G. Lippmann, Pogg. Annalen **49**, 546 (1873). Für eine Zusammenstellung der Literatur über frühere Beobachtungen von Bewegungserscheinungen an polarisierten Hg-Flächen (von Volta bis Lippmann) siehe Wi. Ostwald, „Elektrochemie", S. 1016—1042 (1896).

[3]) Scheinbare Hg_2^{++}-Konzentrationen bis zu 10^{-60} sind ohne weiteres erreichbar.

Digitized by Google

Spannung beeinflußbaren Potentialsprung einstellen, und somit von der Hg_2^{++}-Konzentration im unveränderten Hauptteil der Lösung, sei sie nun definiert oder nicht, unabhängig sein. (Im Gegensatz zum Verdünnungsersuch!)

Im Polarisationsversuch können jedoch andere Störungen hinzukommen. Diese wurden von K. F. Herzfeld[1]) auf Grund früherer Arbeiten W. Nernsts[2]) über die Diffusion von Ionen, A. Euckens[3]) über Polarisationserscheinungen an Wasserstoffelektroden und D. L. Chapmans[4]) über den Bau von diffusen Doppelschichten näher untersucht. Die Herzfeldsche Theorie ist durchgeführt u. a. unter den Annahmen, daß die Ionen des Lösungsmittels keine Rolle spielen, daß auch in den höchsten auftretenden Ionen-Konzentrationen des Boltzmannsche e-Gesetz für verdünnte Lösungen gilt und daß für den Bau der Doppelschicht keine spezifischen Adsorptionspotentiale der Ionen maßgebend sind. Die letzteren beiden Einschränkungen sind von O. Stern[5]) in seiner Theorie der Doppelschicht fallen gelassen worden. Eine Fortsetzung derselben bis zu einer Theorie der Polarisation auf allgemeinerer Grundlage ist bis heute noch nicht erfolgt. Da nun beim Polarisationsvorgang auch die durch Dissoziation des Lösungsmittels gebildeten Ionen wohl kaum vernachlässigt werden dürfen, mögen deshalb im folgenden nur qualitative Konsequenzen der Euckenschen bzw. der Herzfeldschen Theorie der Polarisation berücksichtigt werden.

Die obige einfache Beziehung zwischen der äußeren Spannungsdifferenz φ und den Grenzflächenpotentialen e und ψ muß zunächst durch die etwas kompliziertere Gleichung

$$\varphi^p = e^p - \psi + w + v$$

ersetzt werden, in der e^p das durch den Polarisationsstrom ev. ebenfalls schwach veränderte Potential der Hg-Bezugselektrode, w ein Potentialgefälle in der Diffusionsschicht und v einen möglicherweise bei fließendem Polarisationsstrom noch zu berücksichtigenden Ohmschen Abfall im Elektrolyten zwischen der Mündung der Kapillare und der Bezugselektrode darstellt. Bei einem genügend kleinen Verhältnis des Querschnitts der Kapillarelektrode zu dem der Bezugselektrode kann sich der Einfluß des geringen Polarisationsstromes an letzterer nicht merklich auswirken, so daß dann $e^p = e$ gesetzt werden kann. v wird in den gewöhnlich verwendeten Lösungen zu vernachlässigen sein. Das Potentialgefälle w in der Diffusionsschicht in der Kapillare ist nach A. Eucken[1]) unter gewissen vereinfachenden Annahmen in einem einfachen Elektrolyten, dessen Kationen potentialbestimmend sind, halb so groß wie die polarisierende Kraft φ^p, so daß also in reinen Hg_2^{++}-Salzlösungen die für die $\sigma - \varphi$-Kurve maßgebende Änderung $d\varphi$ im Idealfall nur halb so groß, jedenfalls kleiner ist, als die meßbare Änderung $d\varphi^p$ der im Kapillarelektrometer angelegten Potentialdifferenz. Enthält die Lösung aber noch andere, nicht potential-bestimmende Kationen in großem Überschuß, z. B. bei zugegebenem KNO_3, so ist w zu vernachlässigen, und die Beziehung für den Polarisationsversuch lautet dann, genau wie die für den Verdünnungsversuch, $\varphi^p = e - \psi$ und $d\varphi^p = -d\psi$. Wir sehen also, daß in reinen Hg_2^{++}-Salzlösungen wegen der im Polarisationsversuch auftretenden Störungen durch Diffusionspotentiale w die Bestimmung von wahren, theoretisch übersichtlichen $\sigma - \varphi$-Kurven mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, wenn überhaupt durchführbar ist.

Zur experimentellen Kennzeichnung des Unterschiedes zwischen den σ-φ^p-Kurven in Hg_2^{++}-Lösungen mit und ohne überschüssigen Fremdelektrolyten sei auf Fig. 1 hingewiesen, in der alle Potentialmessungen auf dieselbe konstante n-Kalomel-Elektrode als Gegenelektrode bezogen sind.

Die Kurve 1 ist die, die einer 0,01 n-$KClO_4$-

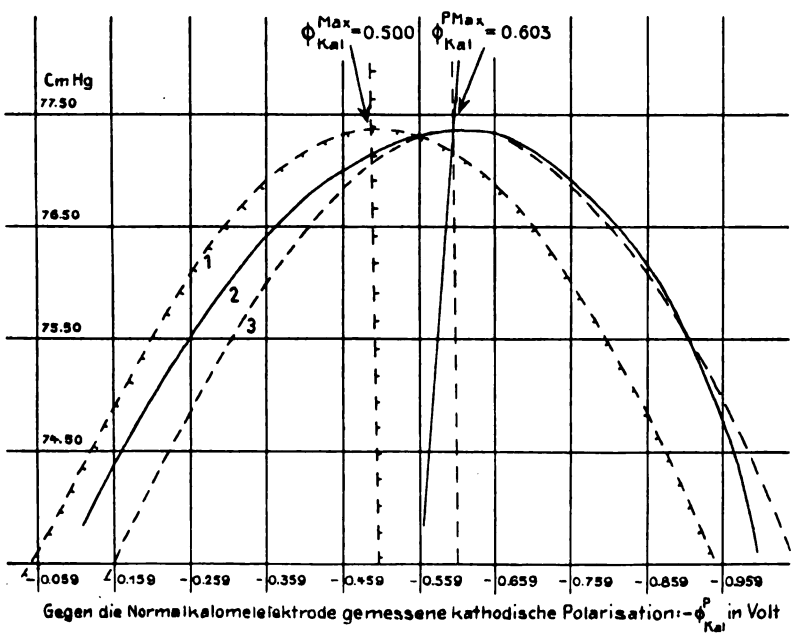


Fig. 1.

[1]) Siehe Fußnote [2]), S. 688 links.

[2]) W. Nernst und E. S. Merriam, Ztschr. physikal. Chem. **53**, 235 (1905).

[3]) A. Eucken, Ztschr. physikal. Chem. **59**, 72 (1907)

[4]) Siehe Fußnote [3]), S. 688 links.

[5]) Siehe Fußnote [4]), S. 688 links.

[1]) Siehe Fußnote [5]), S. 690 links.

Digitized by Google

Lösung, die spurenweise $Hg_2(ClO_4)_2$ enthält, entsprechen würde, wie man aus Messungen von G. Gouy[1]) und A. Frumkin[2]) an 0,01 n kapillarinaktiven Lösungen schätzen kann. Die Kurve 2 wurde, allerdings unter erheblichen Schwierigkeiten, in reiner 0,01 n-$Hg_2(ClO_4)_2$-Lösung aufgenommen. Die Kurve 3 stellt die Kurve 1 dar, wenn man sie so verschoben hat, daß ihr Maximum mit dem der Kurve 2 zusammenfällt. In der reinen 0,01 n-$Hg_2(ClO_4)_2$-Lösung ist nach der erörterten Euckenschen Polarisationstheorie[3]) zu erwarten, daß bei schwacher kathodischer Polarisation, bei der also die Hg_2^{++}-Ionen gegenüber den H^+- und OH^--Ionen der Lösung vorwiegen oder jedenfalls nicht vernachlässigt werden können, ein merklicher Bruchteil (im Idealfall die Hälfte, nach A. Eucken) des angelegten Potentials φ^p infolge des mit dem Hg_2^{++}-Konzentrationsgefälle verbundenen Potentialgefälles w in der Lösung an der eigentlichen Polarisation des ψ verlorengehen wird. Es wird also das zu einem gleichen $d\sigma$ gehörige

$$d\varphi^p > d\varphi = -d\psi$$

sein, was zur Folge hat, daß $\frac{d\sigma}{\sigma\varphi^p} < \frac{d\sigma}{d\varphi}$, die gefundene $\sigma - \varphi^p$-Kurve also flacher als die $\sigma - \varphi$-Kurve sein wird. Und es wird $\varphi^{p\,max} > \varphi^{max}$, also das gefundene Maximum der $\sigma - \varphi^p$-Kurve gegenüber dem der $\sigma - \varphi$-Kurve nach rechts verschoben sein. Erst bei höherer kathodischer Polarisation wird die Hg_2^{++}-Konzentration so klein gegenüber der H^+- und OH^--Ionen in der $Hg_2(ClO_4)_2$-Lösung sein, daß sich immer mehr der Zustand wie bei überschüssigen Fremdelektrolyten (wie etwa in der 0,01 n-$KClO_4$-Lösung) einstellen wird, so daß also dann im Idealfall ein Parallelverlaufen der absteigenden Äste der $\sigma - \varphi^p$-Kurven der beiden Lösungen zu erwarten wäre. Die Fig. 1 zeigt, daß dies in bezug auf einen flacheren Anstieg (Vergleich der Kurven 2 und 3) und nach rechts verschobenes Maximum (Vergleich der Kurven 1 und 2) der reinen Mercurosalzlösung qualitativ erfüllt ist. Die hier besonders auffällig veranschaulichten u. U. im Polarisationsversuch auftretenden Störungen zeigen, daß die von K. Bennewitz und A. Delijannis[4]) geäußerten Bedenken gegen die Polarisationsmethode sehr berechtigt waren, solange nicht die zur Erlangung einwandfreier $\sigma - \varphi^p$-Kurven einzuhaltenden Bedingungen erkannt sind. Vielleicht sind ähnliche Störungen neben anderen auch dafür maßgebend, daß die von F. Paschen[5]) und von H. Pellat[6]) angestellten Versuche mit Tropfelektroden in reinen konz. $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen erfolglos blieben.

Werden nun $\sigma - \varphi^p$-Kurven im Polarisationsversuch — also im Kapillarelektrometer — aufgestellt, so ist von vornherein anzustreben, die genannten Störungsmöglichkeiten durch geeignete Wahl der Versuchsmethodik, und zwar durch entsprechenden Überschuß eines Fremdelektrolyten auszuschalten. Wir verwendeten ca. 0,1- und ca. 1 n-KNO_3. Außerdem aber empfiehlt es sich, nach Möglichkeit experimentell zu prüfen, ob einwandfreie $\sigma - \varphi^p$-Kurve erlangt wurden, d. h. solche, die mit $\sigma - \varphi$-Kurven identisch sind.

Diese Kontrolle erfolgt am besten durch einen Vergleich der gefundenen $\sigma - \varphi^p$-Kurven mit den unter den entsprechenden Bedingungen ohne Polarisation — also im Verdünnungsversuch — gewonnenen $\sigma - \varphi$-Kurven. Dieser Vergleich ist von A. Frumkin und A. Obrutschewa[1]) bis zu einer Hg_2^{++}-Konzentration von ca. 10^{-18} n bei Gegenwart von 0,1 n-KNO_3 mit befriedigendem Ergebnis durchgeführt worden. In diesem Verdünnungsversuch, in dem die Hg_2^{++}-Konzentration zwischen 10^{-10} und 10^{-18} durch Zugabe von KOH erfolgte, wurde σ nach der von G. Kučera[2]) erprobten Tropfengewichtsmethode gemessen.

Aber solche direkte Kontrollen von $\sigma - \varphi^p$-Kurven an $\sigma - \varphi$-Kurven sind nur in dem beschränkten Konzentrationsbereich, in dem Verdünnungsversuche tatsächlich angestellt werden können, durchführbar. Bei höheren Verdünnungen, d. h. größeren kathodischen Polarisationen ist man infolgedessen auf andere Kontrollen angewiesen; eine davon sei nachstehend beschrieben, wenngleich ihr positiver Ausfall nur eine notwendige, aber noch keine hinreichende Bedingung für die Einwandfreiheit der $\sigma - \varphi^p$-Messung darstellt.

Denken wir uns die $\sigma - \varphi^p$-Kurve in einer gegebenen Lösung bei einer bestimmten Stellung des Hg-Meniskus, etwa 2 mm weit vom Ende der Glascapillare entfernt, aufgenommen. Das mögliche Störungspotential w könnte sich also in diesen 2 mm ausbilden. Brechen wir nun etwa 1,5 mm der Kapillarspitze ab und messen die $\sigma - \varphi^p$-Kurve wieder, ohne die Stellung des Hg-Meniskus geändert zu haben, so sind zwei Fälle denkbar: Erhalten wir beide Male dieselbe $\sigma - \varphi^p$-Kurve, dann wäre daraus kein Anzeichen für eine solche Störung zu entnehmen. Finden wir dagegen eine Verschiebung der $\sigma - \varphi^p$-Kurve durch die Verkürzung, so ist dies ein bündiger Beweis für das Vorhandensein einer solchen Störung. Im ersten Fall könnte allerdings doch noch eine Störung vorhanden sein, wenn sich das Polarisationspotential w nur in unmittelbarer Nähe der Doppelschicht befindet, sich also

---

[1]) G. Gouy, Ann. chim. et Phys. (7) **29**, 47 (1903).
[2]) Siehe Fußnote [1]), S. 697 rechts.
[3]) Siehe Fußnote [3]), S. 690 links.
[4]) K. Bennewitz und A. Delijannis, Ztschr. physikal. Chem. **125**, 144 (1927).
[5]) F. Paschen, Wied. Annalen **41**, 42, 177 (1890); **43**, 568 (1891).
[6]) H. Pellat, Compt. rend. **104**, 1099 (1887).

[1]) A. Frumkin und A. Obrutschewa, Ztschr. physikal. Chem. **138**, 246 (1928).
[2]) G. Kučera, Ann. Physik (4) **11**, 529, 698 (1903).

Digitized by Google

nicht in den äußeren Teil der Kapillare erstreckt, daher von der Verkürzung der Kapillare um 1,5 mm nicht berührt wird.

In Wirklichkeit ist der Versuch in einer etwas veränderten, aber inhaltlich auf dasselbe hinauslaufenden Weise ausgeführt worden: Die $\sigma - \varphi^p$-Kurven wurden in derselben Lösung, aber bei zwei verschiedenen Stellen des Hg-Meniskus in der Kapillare aufgenommen und dann auf gleiche Stellen

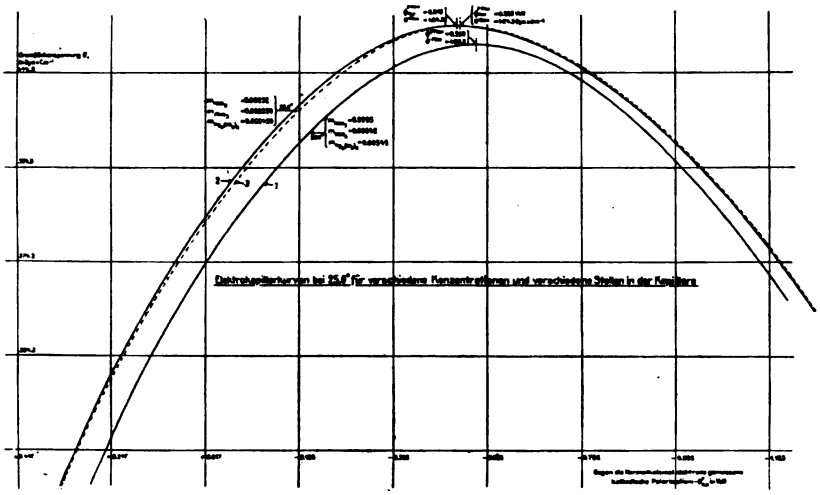


Fig. 2.

umgerechnet. Fig. 2 zeigt die Resultate. Die Kurve 1 ist die $\sigma - \varphi^p$-Kurve in ca. 1 n-KNO_3 bei 25,0° die sich als von der Stellung in der Kapillare unabhängig erweist. Kurven 2 und 3 stellen die $\sigma - \varphi^p$-Kurven in derselben ca. 0,1 n-KNO_3-Lösung dar, und zwar ist die Kurve 2 bei einer Entfernung von 0,4 mm von der Kapillarspitze aufgenommen, Kurve 3 aber 1,6 mm von der Kapillarspitze entfernt. Die Verschiebung der Kurven 2 und 3 relativ zueinander, die sich längs der Kurven systematisch ändert, beträgt beim Maximum ca. 10 Millivolt und ist damit ca. 10 mal so groß wie die, die sich als Produkt aus dem meßbaren Depolarisationsstrom und dem Widerstand in der unpolarisierten Kapillare errechnen ließe[1]). Bei dem kürzeren Kapillarende fehlte also gewissermaßen ein Stück des störenden Diffusionspotentials. Das bedeutet also, daß in 0,1 n-KNO_3 die $\sigma - \varphi^p$-Kurven nicht vollkommen identisch mit den entsprechenden $\sigma - \varphi$-Kurven sein können, während für 1 n-KNO_3-Lösungen auf dieser Grundlage kein Anhaltspunkt für eine Abweichung zwischen beiden zu finden ist.

[1]) Das obige Ergebnis zeigt also, daß die theoretische Berechnung von w aus dem gemessenen Depolarisationsstrom und dem aus den Dimensionen der Kapillare und der Leitfähigkeit der unveränderten Lösung berechneten Widerstand, wie es etwa S. W. J. Smith [Ztschr. physikal. Chem. **32**, 243 (1900)] und G. Gouy [Ann. chim. et phys. [7] **29**, 155 (1903)] getan haben, zu Unrecht besteht, was schon K. F. Herzfeld theoretisch [Physikal. Ztschr. **21**, 29 (1920)] vorausgesagt hat.

3. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von $\sigma - \varphi^p$-Kurven.

a) Hypothesenfreie Meßresultate.

Angeregt durch das eingangs gekennzeichnete, bedingungsweise erreichbare Ziel, auf kapillarelektrischer Grundlage eine Aussage über das absolute Potential e einer Hg-Elektrode und gegebenenfalls auch über dessen Temperaturkoeffizienten $\frac{de}{dT}$ treffen zu können, aber auch aus anderen, allgemeineren Gründen wurde die Temperaturabhängigkeit von $\sigma - \varphi^p$-Kurven untersucht. Einige Einzelergebnisse liegen schon in der Literatur vor. So hat G. Gouy[1]) die Temperaturabhängigkeit der maximalen Grenzflächenspannung σ^{max} in einer Reihe von Lösungen, ohne Messung des zugehörigen $\varphi^{p_{max}}$, untersucht und gefunden, daß σ^{max} mit steigender Temperatur, wie nicht schwer zu verstehen, kleiner wird. Bei kapillaraktiven Stoffen ergab sich $\frac{d\sigma^{max}}{dT}$ nicht so stark negativ wie bei kapillarinaktiven Stoffen. Da es schon nicht einfach ist, wegen der Flachheit der $\sigma - \varphi^p$-Kurven das zu σ^{max} gehörige $\varphi^{p_{max}}$ bei einer Temperatur genau zu bestimmen, so ist es schwierig, den Temperaturkoeffizienten $\frac{d\varphi^{p_{max}}}{dT}$ mit einiger Schärfe zu erfassen. Die Empfindlichkeit des verwendeten Kapillarelektrometers[2]) wurde deshalb nach Möglichkeit gesteigert. In der nachstehenden Tabelle 1 sind die erhaltenen Daten für die Maxima der bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessenen $\sigma - \varphi^p$-Kurven zusammengestellt.

Die Maxima der Kurven für Lösung 1 sind in Fig. 3 dargestellt.

Außerhalb des Maximums zeigen die Ergebnisse, daß die σ-φ^p-Kurven mit steigender Temperatur niedriger liegen (mit Ausnahme des unteren Endes des aufsteigenden Astes) und bis zum Maximum flacher verlaufen; $\frac{d\sigma}{d\varphi^p}$ wird also in diesem Bereich mit steigender Temperatur zahlenmäßig immer kleiner. Sofern man $\frac{d\sigma}{d\varphi^p}$ als direktes Maß der adsorbierten Menge $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ von Hg_2^{++}-Ionen ansehen kann, nimmt $\Gamma_{Hg_2^{++}}$ mit steigender Polarisation von positiven zu negativen Werten ab. Seine Abnahme längs der Kurve

[1]) G. Gouy, Ann. chim. et Phys. (8), **9**, 75 (1906).

[2]) Über die apparativen und methodischen Einzelheiten wird in der Ztschr. physikal. Chem. ausführlich berichtet werden.

Digitized by Google

Tabelle 1.

$\varphi^{P_{max}}$- und σ^{max}-Werte zweier Lösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Lösung 1

0,9995 n-KNO_3 + 0,00642 n-HNO_3 + 0,0190 n-$Hg_2(NO_3)_2$

t °C	$\varphi_1^{P_{max}}$ V	σ_1^{max} Dyn × cm^{-1}
9,3	0,987 ± 0,001	422,0
25,0	0,977 ± 0,001	420,5
40,0	0,969 ± 0,001	418,7
55,0	0,962 ± 0,001	416,6

$$\left(\frac{d\varphi_1^{P_{max}}}{dT}\right)_{25,0^\circ} = -0{,}0006 \text{ V} \times \text{Grad}^{-1}$$

$$\left(\frac{d\sigma_1^{max}}{dT}\right)_{25,0^\circ} = -0{,}109 \text{ Dyn} \times \text{cm}^{-1} \times \text{Grad}^{-1}$$

Das Potential der Kette Hg, Lösung 1 || Normalkalomelelektrode bei 25,0° ist $(e_1 - e_{Kal})_{25,0^\circ} = 0{,}417$ V

Lösung 2

0,08252 n-KNO_3 + 0,000530 n-HNO_3 + 0,000450 n-$Hg_2(NO_3)_2$

t °C	$\varphi_2^{P_{max}}$ V	σ_2^{max} Dyn × cm^{-1}
10,0	0,933 ± 0,002	426,6
25,0	0,925 ± 0,002	424,3
40,0	0,920 ± 0,002	421,7

$$\left(\frac{d\varphi_2^{P_{max}}}{dT}\right)_{25,0^\circ} = -0{,}0004 \text{ V} \times \text{Grad}^{-1}$$

$$\left(\frac{d\sigma_2^{max}}{dT}\right)_{25,0^\circ} = -0{,}163 \text{ Dyn} \times \text{cm}^{-1} \times \text{Grad}^{-1}$$

Das Potential der Kette Hg, Lösung 2 || Normalkalomelelektrode bei 25,0° ist $(e_2 - e_{Kal})_{25,0^\circ} = 0{,}406$ V

ist bei höherer Temperatur schwächer als bei niedrigerer.

b) Die Auswertung von $\frac{d\varphi^{P_{max}}}{dT}$ hinsichtlich des hypothetischen $\frac{de}{dT}$.

Was nun vor allem die $\varphi^{P_{max}}$-Werte anbelangt, so gilt, falls Polarisationsstörungen nicht auftreten: $\varphi^{P_{max}} = e - \psi^{max}$, woraus $\frac{d\varphi^{P_{max}}}{dT} = \frac{de}{dT} - \frac{d\psi^{max}}{dT}$ folgt.

Unter der schon mehrfach erwähnten Grundannahme wäre im Idealfall für alle Temperaturen $\psi^{max} = 0$ und daher $\frac{d\psi^{max}}{dT} = 0$. Dann wäre das aus den Versuchen zu entnehmende $\frac{d\varphi^{P_{max}}}{dT}$ ohne weiteres als das gesuchte $\frac{de}{dT}$ der jeweiligen Bezugselektrode anzusehen. Nun wissen wir aber nach G. Gouy[1]) und A. Frumkin[2, 3]), daß KNO_3-Lösungen nicht vollkommen kapillarinaktiv sind, d. h. daß ψ^{max} sicher nicht genau = 0 ist. Bei 25° läßt sich auch zahlenmäßig angeben, um wieviel die ψ^{max}-Werte der beiden Lösungen von dem hypothetischen Nullwert für kapillarinaktive Substanzen abweichen. Aus den in Tabelle 1 angegebenen Messungen der beiden Ketten erhält man unter der schon erwähnten Annahme, daß bei Zimmertemperatur $e_{Kal} = 0{,}50 \pm 0{,}02$ ist, die Einzelpotentiale der benutzten Bezugselektroden bei 25°:

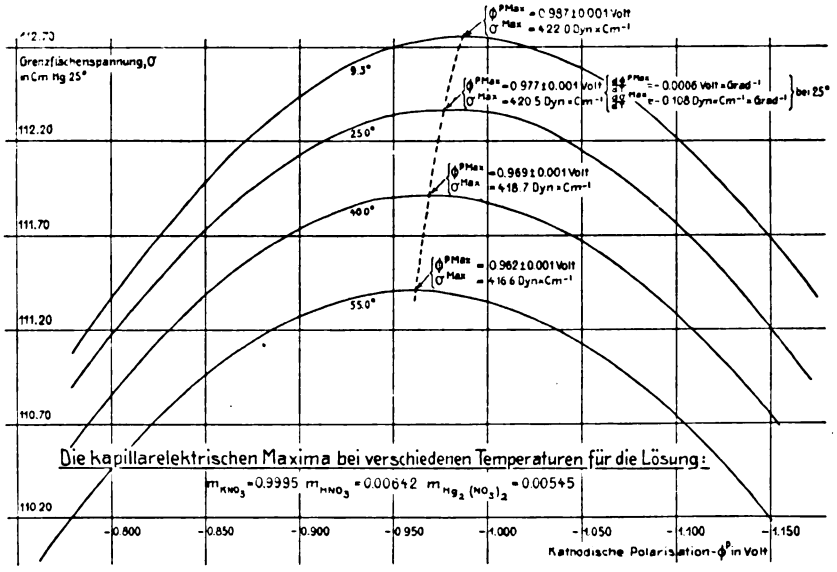


Fig 3.

$(e_1)_{25,0^\circ} = 0{,}917$ V, $(e_2)_{25,0^\circ} = 0{,}906$ V.

Hieraus ergibt sich aus $\varphi^{P_{max}} = e - \psi^{max}$, $\psi_1^{max} = -0{,}06$, $\psi_2^{max} = -0{,}02$. Da diese hypothetischen ψ^{max}-Werte ein Maß für die Kapillaraktivität der Lösungen darstellen, kann die Lösung 2 (ca. 0,1 n-KNO_3) als praktisch kapillarinaktiv angesehen werden. Diese hypothetischen ψ^{max}-Werte sind aber doch so groß, daß man für keine der beiden Lösungen $\frac{d\psi^{max}}{dT} = 0$ setzen kann. Will man also doch aus den gemessenen $\frac{d\varphi^{P_{max}}}{dT}$-Werten zu den entsprechenden $\frac{de}{dT}$-Werten gelangen, so muß man ein Urteil über die Größe von $\frac{d\psi^{max}}{dT}$ zu gewinnen

[1]) Siehe Fußnote [1]), S. 691 links.
[2]) Siehe Fußnote [1]), S. 687 rechts.
[3]) Siehe Fußnote [1]), S. 689 links.

Digitized by Google

versuchen. Dies kann wie folgt geschehen: Genau so, wie die — 0,02 V betragende Abweichung des ψ_2^{max} vom hypothetischen idealen Nullwert $\psi^{max} = 0$ kleiner ist als die aus den Meßdaten zu entnehmende Differenz $\psi_1^{max} - \psi_2^{max} = -0{,}04$ V, so kann man schätzen, daß das $\frac{d\psi_2^{max}}{dT}$ kleiner sein wird als die ebenfalls aus den Messungen mittels $d(E_1 - E_2)/dt$ berechenbare Differenz

$$\frac{d\psi_1^{max}}{dT} - \frac{d\psi_2^{max}}{dT} = +0{,}0003 \text{ V/Grad},$$

so daß also $\frac{d\psi_2^{max}}{dT}$ ungefähr $+0{,}0001$ betragen dürfte. Für die Lösung 1 (mit ca. 1 n-KNO_3) erhält man somit:

$$\frac{de_1}{dT} = \frac{d\varphi_1^{p\,max}}{dT} + \frac{d\psi_1^{max}}{dT} = -0{,}0006 + 0{,}0004 \pm 0{,}0002 = -0{,}0002 \pm 0{,}0002$$

und entsprechend gilt für Lösung 2 (mit ca. 0,1 n-KNO_3):

$$\frac{de_2}{dT} = \frac{d\varphi_2^{p\,max}}{dT} + \frac{d\psi_2^{max}}{dT} = -0{,}0004 + 0{,}0001 \pm 0{,}0002 = -0{,}0003 \pm 0{,}0002.$$

Der Umstand, daß die Temperaturkoeffizienten für beide Bezugselektroden sich als fast gleich herausstellen, läßt sich folgendermaßen verständlich machen. Aus der bekannten, auf absolute Potentiale bezogenen Nernstschen Formel $e = e_0 + \frac{RT}{2F} \ln a$ erhält man durch einfache Umrechnung:

$$\frac{de_1}{dT} - \frac{de_2}{dT} = \frac{R}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} + \frac{RT}{2F} \frac{d \ln \left(\frac{a_1}{a_2}\right)}{dT}.$$

In dieser Beziehung möge wegen der mit den kleinen Verdünnungswärmen zusammenhängenden praktischen Temperaturunabhängigkeit der Aktivitäten a_1 und a_2 das letzte Glied vernachlässigt werden. Ferner folgt aus den in Tabelle 1 angegebenen Kettenmessungen für das Glied $\frac{R}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$ der Wert 0,00004, der keine große Rolle spielt, so daß: $\frac{de_1}{dT} \sim \frac{de_2}{dT}$ verständlich ist. Auf ganz ähnliche Weise ließe sich der Temperaturkoeffizient $\frac{de_0}{dT}$ des absoluten Normalpotentials der Elektrode Hg, Hg_2^{++} aus $\frac{de_1}{dT}$ zu $\frac{de_0}{dT} = +0{,}0001 \pm 0{,}0002$ bei 25° berechnen. Das auf derselben Grundannahme, $e_{kal} = +0{,}50 \pm 0{,}02$ erhältliche absolute Normalpotential bei 25° ist $e_0 = +1{,}02 \pm 0{,}02$ V.

Aus diesen Werten für e_0 und $\frac{de_0}{dT}$ würde sich für die Gesamtwärmetönung bei 25° für die Bildung eines Mols hydratisierter Hg_2^{++}-Ionen aus neutralem Metall in neutraler Lösung zu $U_p = -44{,}3 \pm 3{,}7$ kcal/Mol errechnen lassen. Dieser Wert könnte evtl. unter Heranziehung thermochemischer Daten der Berechnung von Einzelwerten von Ionenhydrationswärmen zugrunde gelegt werden.

c) Die latenten Abscheidungswärmen des Mercuroions.

Die in der vorliegenden Untersuchung erlangten hypothetischen $\frac{de}{dT}$-Werte lassen sich in einer Hinsicht einer Kontrolle unterziehen, weil die daraus nach der Formel

$$Q'_{lat} = 2F \cdot T \frac{de}{dT} = -2{,}7 \pm 2{,}7 \text{ kcal/Mol}$$

erhältliche latente Wärme für den Vorgang $2\,Hg \rightarrow Hg_2^{++}$ (in Lösung 1 oder 2) $+ 2\ominus$ (in neutralem Hg) in den untersuchten Lösungen sich außerdem noch auf einem anderen Wege — und zwar einem hypothesenfreien — unmittelbar bestimmen läßt. Dieser besteht in einer kalorimetrischen Messung der latenten Wärme bei möglichst reversibel geführter Elektrolyse zwischen Hg-Elektroden in derselben Lösung (Lösung 1). Diese Messungen lassen sich mit dem früher beschriebenen hochempfindlichen Differentialkalorimeter[1]) auf verhältnismäßig einfache Weise durchführen und sind noch im Gange. Soweit sich aber aus den mit J. Monheim und G. Streeck[2]) angestellten orientierenden Versuchen ergibt, steht der so direkt erlangte Wert von $Q''_{lat} = +3 \cdot 2$ kcal/Mol in Widerspruch mit dem kapillarelektrisch gewonnenen $Q'_{lat} = -2{,}7 \pm 2{,}7$ kcal/Mol.

Obwohl der Weg, auf dem der kapillarelektrisch bestimmte Wert $\frac{de}{dT} = -0{,}0002 \pm 0{,}0002$ (für Lösung 1 und 2) gewonnen wurde, methodisch und theoretisch noch nicht ganz einwandfrei ist, scheint aus dem obigen Widerspruch schon jetzt hervorzugehen, daß die z. B. von A. Frumkin[3]) gegen die Brauchbarkeit der kapillarelektrischen Methode zur Bestimmung absoluter Potentiale erhobenen grundsätzlichen Bedenken berechtigt sind. Es scheint also auch in kapillarinaktiven Lösungen bei $\Gamma = 0$, ψ^{max} nicht gleich Null zu sein, sondern einen von Null verschiedenen unbekannten Wert zu haben, der von in der Grenzfläche Hg-Lösung sitzenden gerichteten Dipolen herrührt. Damit ist, wie schon Frumkin hervorhebt, der aus kapillarelektrischen Bestimmungen herrührende Wert, $e_{kal} = 0{,}50 \pm 0{,}02$, auch in Zweifel gezogen.

---

[1]) E. Lange und G. Meßner, Ztschr. Elektrochem. **33**, 431 (1927); E. Lange und P. A. Leighton, Ztschr. Elektrochem. **34**, 569 (1928).

[2]) Veröffentlichung wird in der Z. f. phys. Chem. 1929 erfolgen.

[3]) Siehe Fußnote [1]) S. 689 links.

Digitized by Google

Als solche für ψ^{max} maßgebende Dipole kommen bei Abwesenheit kapillaraktiver gelöster Moleküle praktisch nur Wassermoleküle in Frage. Da nun die Richtwirkung von H_2O-Dipolen, wie z. B. aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante zu erkennen ist, tatsächlich temperaturabhängig ist, muß man theoretisch erwarten, daß ein endliches Dipolpotential ψ^{max} auch temperaturabhängig ist. Damit könnte der obige Widerspruch seine theoretische Deutung finden.

Unabhängig von allen Annahmen über absolute Potentiale aber gestatten die Messungen einer Elektrokapillarkurve bei verschiedenen Temperaturen — vorausgesetzt natürlich die methodische Einwandfreiheit des Kapillarelektrometers — die Berechnung einer anderen Wärmetönung. Aus der Änderung der $\sigma - \varphi^p$-Kurve mit der Temperatur läßt sich nämlich die differentielle Adsorptionswärme Q_d des Hg_2^{++}-Ions für die betreffende Lösung berechnen, die im wesentlichen dem Übergang eines Hg_2^{++}-Ions aus der Lösung in das Metall entspricht. Die hierfür maßgebende Beziehung lautet:

$$Q_d = \frac{\Gamma}{T} \cdot \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_C \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_T \text{ [1)]} .$$

Man erhält dann für eine Lösung von der Zusammensetzung 0,9995 n-KNO_3 + 0,00642 n-HNO_3 + 0,0129 n-$Hg_2(NO_3)_2$ eine Adsorptionswärme $Q_d = +3{,}0$ kcal/Mol.

4. Notwendigkeit der Berücksichtigung von Kontaktpotentialen bei der gegenseitigen Berechnung von Einzelpotentialen.

Ein schon gestreifter Punkt, der unabhängig von allen Annahmen zu Recht besteht, sei jedoch zum Schluß noch einmal hervorgehoben. Möge der Wert des absoluten Potentials für eine Hg-Elektrode lauten wie er wolle, stets ist eine sich darauf stützende Berechnung von Einzelpotentialen an anderen Metall- oder Nichtmetallelektroden nur möglich, wenn die entsprechenden spezifischen Kontaktpotentiale zwischen den fremden Metallen oder Nichtmetallen und dem Hg in Rechnung gesetzt werden. Unsere heutigen Kenntnisse über die letzteren sind aber noch sehr lückenhaft und unsicher[1]). Damit wird ein auch in manchen Lehrbüchern enthaltener Schluß berührt, der etwa folgendermaßen lautet: „Nimmt man für das absolute Potential der Normalkalomelelektrode den (sicher nicht richtigen) Wert + 0,56 an, und berücksichtigt man den exakt meßbaren Wert des Potentials der Kette n-Kalomelelektrode, n-H^+-Elektrode = 0,283 V, so erhält man als absolutes Potential der n-H^+-Elektrode + 0,277 V." Dieser Schluß ist im Prinzip unrichtig, denn es fehlt, wenn man die übliche Pt-Elektrode verwendet und ein Urteil über den Einzelpotentialsprung Pt-Elektrode, H^+-Lösung erhalten will, die Berücksichtigung der Kontaktpotentialdifferenz $e_{Hg/Pt}$. Solche Kontaktpotentiale können aber, obwohl ihre Werte noch ziemlich unsicher sind[2]), u. U. recht beträchtliche Werte aufweisen. Genau das Entsprechende gilt natürlich für jedes andere Einzelpotential.

Eine Folge dieses Umstandes ist z. B. die, daß die in der Literatur angegebenen Beträge der in Atmosphären ausgedrückten sogen. Lösungstensionen der Metalle allein schon infolge der Nichtberücksichtigung der individuellen Kontaktpotentiale gegen Hg sich nicht auf die Me^+-Konzentration beziehen, bei der das absolute Elektrodenpotential $e_{Me/Me^+} = 0$ wäre, sondern auf die Me^+-Konzentration, bei der $e_{Me/Me^+} = e_{Me/Hg}$ ist. Will man also diejenige Lösungstension errechnen, die tatsächlich dem Fall $e_{Me/Me^+} = 0$ entspricht, so ist noch das Kontaktpotential $e_{Me/Hg}$ in Rechnung zu setzen, was aber erst dann vollkommen durchführbar sein wird, wenn unsere Kenntnisse über die Kontaktpotentale weiter fortgeschritten sind, als es heute der Fall ist.

München, April 1929. Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, physikalisch-chemische Abteilung.

[1]) E. Hückel, „Adsorption und Kapillarkondensation", S. 17 (1908).

[1]) Vgl. die Zusammenstellung bei B. Gudden, „Lichtelektrische Erscheinungen" (1928).

[2]) Vgl. hierzu z. B. die neueren Untersuchungen von R. Suhrmann über die wohl mit dieser speziellen Frage zusammenhängende starke Abhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit für Pt von der Beladung der Pt-Oberfläche mit H_2: Ztschr. Elektrochem. **35**, (1929).

Herr M. Centnerszwer-Riga:

EINFLUSS DER SÄUREANIONEN AUF DIE LÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT DES ALUMINIUMS.

(Nach Versuchen von W. Wittand.)

M. H.! Wenn ich mir die Freiheit genommen habe, in dieser Versammlung trotz der Fülle wichtiger und interessanter Vorträge Ihre Aufmerksamkeit auf einige Minuten in Anspruch zu nehmen, um hier über einige merkwürdige Erscheinungen zu berichten, auf die ich bei meinen Untersuchungen der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle gestoßen bin, so geschah das in der Erkenntnis, daß mich beim Studium dieser Erscheinungen alle Theorien im Stich lassen, und in der berechtigten Hoffnung aus Ihrer Mitte Anregung zu empfangen, um der „Ursache" dieser Erscheinungen auf die Spur zu kommen.

Meine früheren Versuche haben gezeigt, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in

Digitized by Google

Salzsäure durch Zusatz von Metallchloriden bedeutend erhöht wird[1]). Wir haben uns weiter die Aufgabe gestellt, auf folgende Fragen auf experimentellem Wege Antworten zu finden:

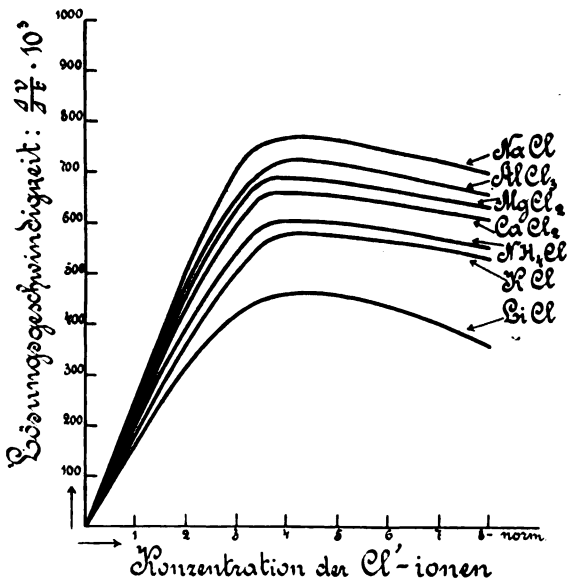
1. Hängt die beschleunigende Wirkung nur von der Natur des Anions ab?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden Lösungen der Chloride verschiedener ein- und mehrwertiger Metalle untersucht. Die Lösungen enthielten im Liter $^1/_2$ g-Äquivalent HCl + 1 g-Äquivalent des Chlorids. Die erhaltenen Geschwindigkeiten der Al-Auflösung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Lösungsgeschwindigkeit des Al in 0,5-norm. HCl in Gegenwart verschiedener Chloride. Versuchstemperatur = 25°.

Die Lösung enthielt im Liter	Mittlere Geschwindigkeit: $\frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot 10^3$	Mittel
0,5 Mol HCl + — —	46	—
0,5 Mol HCl + 1 Mol LiCl	239	
0,5 Mol HCl + 1 Mol NaCl	321	
0,5 Mol HCl + 1 Mol KCl	234	
0,5 Mol HCl + 1 Mol NH_4Cl	282	285
0,5 Mol HCl + $^1/_2$ Mol $MgCl_2$	326	
0,5 Mol HCl + $^1/_2$ Mol $CaCl_2$	296	
0,5 Mol HCl + $^1/_3$ Mol $AlCl_3$	300	



Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Al von der Konzentration der Cl-Ionen.
Fig. 1.

Wir können aus den angeführten Zahlen schließen, daß alle untersuchten Chloride gleiche Wirkung haben, denn die vorhandenen Unterschiede lassen sich durch die individuellen Verschiedenheiten der benutzten Aluminiumplatten erklären. Folglich ist die beobachtete Beschleunigung nur dem Anion zuzuschreiben. Das Kation übt keine spezifische Wirkung aus.

2. In welcher Weise hängt die Beschleunigung von der Konzentration des Anions ab?

Die Resultate der Versuche, die mit den untersuchten Salzen bei verschiedenen Konzentrationen derselben ausgeführt wurden, sind graphisch in der Fig. 1 dargestellt.

Aus dem Diagramm ersehen wir, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums bei Vergrößerung der Konzentration der Cl-Ionen zunächst proportional deren Konzentration zunimmt, bei etwa 3 Äquivalenten ein Maximum erreicht und dann langsam abfällt. Dieser Verlauf der Kurven ist für alle Chloride charakteristisch. Wir fragten weiter:

3. Findet die Beschleunigung durch Cl-Ionen nur in saurer oder auch in neutraler und alkalischer Lösung statt?

Ein Versuch wurde in 3-norm. neutraler Natriumchloridlösung unternommen. Das Resultat war negativ. Trotzdem die Platte vor dem Versuch 1 Stunde in 2-norm. Salzsäure aktiviert worden war, entwickelte sie in 3-/norm. Natriumchloridlösung während 120 Min. keine einzige Wasserstoffblase. Dann wurde tropfenweise 1-norm. Salzsäure hinzugefügt. Nach Zugabe von 4,5 cm^3 Salzsäure zu 200 cm^3 Natriumchloridlösung fand eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung statt. Die Lösungsgeschwindigkeit betrug dann $40 \cdot 10^{-3}$ cm^3 in der Minute für 1 cm^2 Oberfläche. Die Lösung war 0,02-norm. an freier Säure. In Abwesenheit von Cl-Ionen findet in einer so schwachen Säure praktisch keine Auflösung des Aluminiums statt.

Ein zweiter Versuch wurde mit einer Lösung von 3 Molen Natriumchlorid in 1-norm. Essigsäure unternommen. Das Aluminium löste sich in dieser Mischung regelmäßig mit einer Geschwindigkeit von $5{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm^3 auf. In reiner 1-norm. Essigsäure ist die Lösungsgeschwindigkeit praktisch gleich Null. Wir dürfen daraus schließen, daß eine bestimmte minimale Konzentration der H-Ionen notwendig ist, um die Wirkung der Cl-Ionen zur Geltung zu bringen.

Bekanntlich löst sich Aluminium nicht nur in Säuren, sondern auch in Alkalien ziemlich rasch auf. Es lag nahe, zu untersuchen, ob die Cl-Ionen in alkalischer Lösung eine ähnliche Beschleunigung ausüben, wie in saurer Lösung? Zur Entscheidung dieser Frage wurde ein Versuch mit einer Lösung angesetzt, die $^1/_4$ Mol NaOH + 3 Mol NaCl im Liter enthielt. Das Ergebnis war: nur eine unbedeutende Be-

[1]) M. Centnerszwer und W. Zablocki, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 455 (1926); M. Centnerszwer, Ztschr. physikal. Chem. **131**, 214 (1928). Zu gleichem Ergebnis gelangten auch: N. Isgarischew und W. Jordanski, Korrosion u. Metallschutz **3**, 54 (1927); s. auch weitere Arbeiten dieses Forschers; N. Isgarischew und Fr. S. Schapiro, Ztschr. physikal. Chem. **128**, 230 (1927); **131**, 442 (1928); **140**, 223 (1929); N. Isgarischew und A. Turkowskaja, Ztschr. physikal. Chem. **140**, 227 (1929); N. Isgarischew und H. Rawikowitsch, Ztschr. physikal. Chem. **140**, 235 (1929).

Digitized by Google

schleunigung von $144 \cdot 10^{-8}$ cm³/Min (ohne NaCl) auf $163 \cdot 10^{-8}$ cm³/Min. (mit NaCl). Daraus folgt, daß in Gegenwart von OH-Ionen keine wesentliche Beschleunigung durch Cl-Ionen stattfindet.

Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Einfluß der H- und OH-Ionen auf die beschleunigende Wirkung der Cl-Ionen.

Die Lösung enthielt im Liter:	Mittlere Lösungsgeschwindigkeit $\frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot 10^3$ in $\frac{cm^3}{Min\ cm^2}$
0 Mol H^+ + 3 Mol NaCl	0
0,02 Mol HCl + 0 Mol NaCl	2 (ber.)
0,02 Mol HCl + 3 Mol NaCl	40
1 Mol CH_3CO_2H + 0 Mol NaCl	0
1 Mol CH_3CO_2H + 1 Mol NaCl	2,9
1 Mol CH_3CO_2H + 3 Mol NaCl	5,4
0,25 Mol NaOH + 0 Mol NaCl	144
0,25 Mol NaOH + 3 Mol NaCl	163

Wir gehen nun zur nächsten Frage über:

4. In welcher Art äußert sich die Wirkung anderer Säureanionen?

Die Antwort auf diese Frage erhellt aus der Tabelle 3.

Zur Tabelle 3 ist folgendes zu bemerken:

Bei der Einwirkung eines Gemisches von HCl mit Kaliumfluorid auf blankes Aluminium wird die Oberfläche des Metalls nach einiger Zeit mit einem glasklaren, schleimigen, fest anhaftenden Niederschlag bedeckt, der die Metalloberfläche vor weiterem Angriff schützt. Trotzdem findet eine kontinuierliche Wasserstoffentwicklung statt, besonders stark, wenn das Gemisch zwei Mole HCl enthält; in diesem Fall wird die Niederschlagsschicht an einer oder an mehreren Stellen durchbrochen. Freie Fluorwasserstoffsäure löst das Aluminium recht rasch und ohne Bildung eines Niederschlags. Nach dem Angriff durch HF erscheint die Oberfläche des Metalls silberweiß, stark glänzend und vollständig glatt.

Durch Zusatz der NO_3-Ionen wird die Auflösung des Aluminiums in HCl vollkommen gehemmt. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß in den Versuchen mit Salpetersäure und Nitraten besondere Rücksicht auf die Möglichkeit einer Reduktion durch „naszenten" Wasserstoff genommen wurde. Nach jedem Versuch wurde sowohl das Metall wie auch die Lösung sorgfältig untersucht. Es erwies sich aber, daß das Aluminium vollkommen unangegriffen und die Lösung frei von Al-Ionen blieb.

In den mit Chlorsäure und Chloraten angestellten Versuchen wurde festgestellt, daß eine starke Reduktion der ClO_3-Ionen zu Cl-Ionen stattfindet. Daher stößt die Untersuchung der Einwirkung

Tabelle 3.

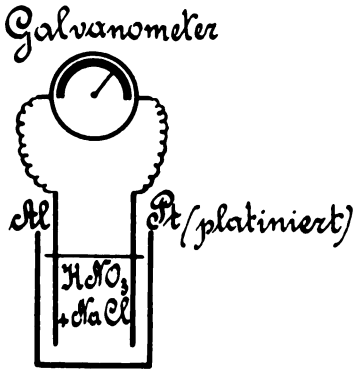
Einfluß der Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Al.

Die Lösung enthielt im Liter:	Mittlere Lösungsgeschwindigkeit: $\frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot 10^3$ in $\frac{cm^3}{Min.\ cm^2}$
A. In saurer Lösung:	
0,5 Mol HCl ohne Zusatz	33
0,5 Mol HCl + 1 Mol NaCl	321
0,5 Mol HCl + 2 Mol NaCl	647
0,5 Mol HCl + 3 Mol NaCl	767
0,5 Mol HCl + 1 Mol NaBr	47
0,5 Mol HCl + 2 Mol NaBr	124
0,5 Mol HCl + 3 Mol NaBr	168
0 Mol HCl + 1 Mol HBr	2
0,5 Mol HCl + 1 Mol NaJ	62
0,5 Mol HCl + 2 Mol NaJ	23
0,5 Mol HCl + 3 Mol NaJ	10
0 Mol HCl + 1 Mol HJ	0
1 Mol HCl ohne Zusatz	233
1 Mol HCl + 1 Mol KF	14
2 Mol HCl + 1 Mol KF	4176
0 Mol HCl + 0,5 Mol HF	240
0 Mol HCl + 1 Mol HF	367
0 Mol HCl + 2 Mol HF	508
1 Mol HCl + 0,5 Mol Na_2SO_4	83
1 Mol HCl + 1 Mol Na_2SO_4	55
1 Mol HCl + 0,5 Mol $MgSO_4$	64
1 Mol HCl + 1/6 Mol $Al_2(SO_4)_3$	44
1 Mol HCl + 0,5 Mol $NaHSO_4$	156
1 Mol HCl + 0,5 Mol H_2SO_4	296
0 Mol HCl + 2 Mol H_2SO_4	0,9
1 Mol HCl + 0,05 Mol $NaNO_3$	10
1 Mol HCl + 1 Mol $NaNO_3$	0
1 Mol HCl + 1 Mol HNO_3	0
0 Mol HCl + 1 Mol HNO_3	0
1 Mol HCl + 1 Mol $NaClO_3$	79
1 Mol HCl + 1 Mol $HClO_3$	—
0 Mol HCl + 1 Mol $HClO_3$	3
1 Mol HCl + 0,01 Mol $NaClO_4$	329
1 Mol HCl + 0,1 Mol $NaClO_4$	710
1 Mol HCl + 1 Mol $NaClO_4$	1441
1 Mol HNO_3 + 1 Mol $NaClO_4$	0,1
1 Mol H_2SO_4 + 1 Mol $NaClO_4$	0,1
0,01 Mol HCl + 1 Mol $HClO_4$	0,15
0,1 Mol HCl + 1 Mol $HClO_4$	52
1 Mol HCl + 1 Mol $HClO_4$	1711
0 Mol HCl + 0,25 Mol $HClO_4$	0,06
0 Mol HCl + 0,5 Mol $HClO_4$	0,08
0 Mol HCl + 1 Mol $HClO_4$	0,11
0 Mol HCl + 2 Mol $HClO_4$	0,21
B. In alkalischer Lösung:	
0,25 Mol NaOH ohne Zusatz	144
0,25 Mol NaOH + 1 Mol NaCl	191
0,25 Mol NaOH + 2 Mol NaCl	169
0,25 Mol NaOH + 3 Mol NaCl	163
0,25 Mol NaOH + 1 Mol NaBr	193
0,25 Mol NaOH + 1 Mol NaJ	176
0,25 Mol NaOH + 0,5 Mol Na_2SO_4	175
0,25 Mol NaOH + 1 Mol $NaNO_3$	274
0,25 Mol NaOH + 1 Mol $NaClO_3$	186
0,25 Mol NaOH + 1 Mol $NaClO_4$	122

Digitized by Google

der ClO_3-Ionen auf den Lösungsprozeß auf einige experimentelle Schwierigkeiten. Auf Grund der vorläufigen Versuche sind wir zu der Anschauung geneigt, daß die ClO_3-Ionen sich neutral verhalten.

Unsere Versuche mit Überchlorsäure haben — im Gegenteil zu der Behauptung von Thiel und Eckell[1]) — gezeigt, daß reine Überchlorsäure mit Aluminium fast gar nicht reagiert. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte der Lösungsgeschwindigkeit sind durch Wägung des Metalls nach andauernder Wirkung erhalten worden. Eine Wasserstoffentwicklung war dabei gar nicht zu bemerken. Nach mehrtägiger Einwirkung des Metalls gab die Lösung deutliche Reaktion auf Cl-Ionen mit $AgNO_3$. Es genügt aber zur reinen Überchlorsäure nur 0,01 Mol HCl hinzuzufügen, um eine Gasentwicklung zu bemerken. In einem Gemisch 1-norm. HCl mit 1-norm. $HClO_4$ (oder $NaClO_4$) findet die Reaktion stürmisch statt. Wir halten daher unsere Annahme[2]) aufrecht, daß die Überchlorsäure und Perchlorate bei der Wirkung des Aluminiums zu Salzsäure (bzw. zu Cl-Ionen) reduziert werden. Die Beschleunigung der Reaktion geschieht dann durch die neugebildeten Cl-Ionen.



Al-Pt-Zelle zur Untersuchung des Übergangs des Al aus dem passiven in den aktiven Zustand unter dem Einfluß der Anionen.
Fig. 2.

Was lehren uns weiter die Zahlen der Tabelle 3?

1. Außer den Cl-Ionen wirken beschleunigend: F'-, ClO_4'- und Br'-Ionen (letztere schwach).

2. Hemmende Wirkung üben aus: J'-Ionen (schwach), SO_4'-Ionen und — besonders stark — NO_3'-Ionen. Die Wirkung der NO_3-Ionen ist so stark, daß es genügt einige Tropfen Salpetersäure oder einer Nitratlösung zur Salzsäure hinzuzufügen, um die Reaktion zum völligen Stillstand zu bringen.

Allgemein können wir sagen: Ist eine bestimmte Säure imstande Aluminium aufzulösen, so üben ihre Anionen eine beschleunigende Wirkung aus; findet aber in der Säure keine Auflösung des Aluminiums statt, so wirken ihre Anionen hemmend. Eine Ausnahme bildet nur Überchlorsäure, die an und für sich nicht lösend wirkt, während sie in Gegenwart der Salzsäure eine außerordentlich starke Wirkung ausübt.

Ganz anders verhalten sich die Salze in alkalischer Lösung. Hier ist der Einfluß der Anionen im allgemeinen viel schwächer, als in saurer Lösung. Eine hemmende Wirkung, die in saurer Lösung den Anionen der Salpetersäure insbesondere eigen war, fehlt hier vollkommen. Man kann sagen, daß wir in alkalischer Lösung mit einer allgemeinen beschleunigenden Wirkung der Neutralsalze zu tun haben, wie sie sich auch in homogenen Reaktionen zu äußern pflegt.

Im allgemeinen erhalten wir aus unseren Versuchen ungefähr dasselbe Bild, wie Isgarischew und Jordanski[1]). Nur daß diese beiden Forscher die von ihnen untersuchten Salze zur verd. Schwefelsäure zusetzten, während wir umgekehrt die Wirkung verschiedener Anionen auf die Auflösung des Al in Salzsäure untersucht haben.

Wir wollen weiter zeigen, daß

5. Dieselbe Wirkung der Anionen äußert sich in dem elektromotorischen Verhalten des Aluminiums.

Früher wurde gezeigt, daß das elektromotorische Verhalten des Aluminiums in einer Al-Pt-Zelle mit dem chemischen Verhalten des Metalls gegen den in der Zelle angewendeten Elektrolyten parallel geht[2]). Schließt man eine Al-Pt-Zelle, die ½-norm. Salzsäure als Elektrolyten enthält, durch ein Galvanometer von 918 Ohm (vgl. die schematische Fig. 2), so erhält man einen kräftigen Strom (etwa 140 mA). Unter denselben Umständen erhalten wir in ½-norm. Schwefelsäure einen viel schwächeren Strom (etwa 2 mA), während bei Anwendung der ½-norm. Salpetersäure als Elektrolyt fast gar kein Strom durch unsere Zelle geht (etwa 0,001 bis 0,01 mA am Anfang). Bringt man die Salzsäure durch einen kleinen Rührer in Bewegung, so steigt die Stromstärke mit der Zeit und erreicht einen Endwert von etwa 1 mA. Wird die Flüssigkeit nicht gerührt, steigt die Stromstärke langsamer an, aber schließlich wird doch derselbe Endwert erreicht. Wird das Aluminium vor dem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, so zeigt es gleich am Anfang eine größere Stromstärke (etwa 0,1 mA), aber der Endwert ist derselbe wie sonst.

Nachdem durch die Versuche bewiesen wurde, daß dieselben Anionen, welche die Auflösung des Aluminiums hemmen, das Metall

[1]) A. Thiel u. J. Eckell, Ztschr. Elektrochem. **33**, 386 (1927); Korrosion u. Metallschutz **4**, 151 (1928).

[2]) M. Centnerszwer, Ztschr. physikal. Chem. **131**, 218 (1928).

[1]) N. Isgarischew und W. Jordanski, Korrosion u. Metallschutz **3**, 54 (1927).

[2]) M. Centnerszwer, Ztschr. physikal. Chem. **131**, 214 (1928).

Digitized by Google

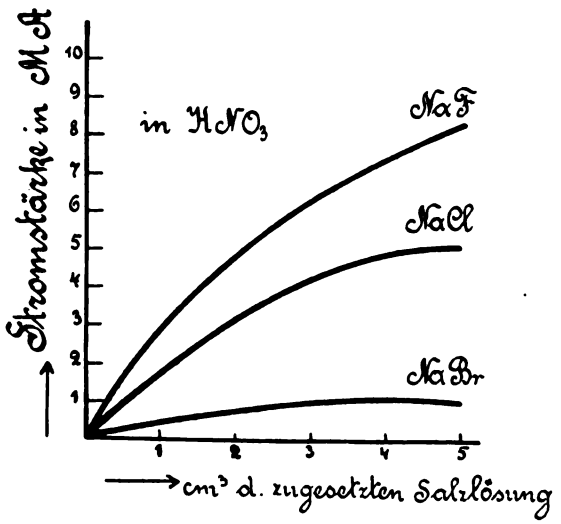
Tabelle 4.
Einfluß der Säureanionen auf die Stromstärke in der Al-Pt-Kette.

Die Lösung enthält im Liter:	Stromstärke in mA
a) in Salpetersäure:	
1 Mol HNO_3 ohne Zusatz	1
1 Mol HNO_3 +0,1 Mol KF	72
1 Mol HNO_3 +0,2 Mol KF	73
1 Mol HNO_3 +0,3 Mol KF	62
1 Mol HNO_3 +1 Mol NaCl	44,5
1 Mol HNO_3 +2 Mol NaCl	61,5
1 Mol HNO_3 +3 Mol NaCl	73,5
1 Mol HNO_3 +0,5 Mol NaBr	37
1 Mol HNO_3 +1 Mol NaBr	41
1 Mol HNO_3 +2 Mol NaBr	48
1 Mol HNO_3 +3 Mol NaBr	54
1 Mol HNO_3 +0,5 Mol NaJ	13
1 Mol HNO_3 +1 Mol NaJ	24
1 Mol HNO_3 +2 Mol NaJ	35
1 Mol HNO_3 +3 Mol NaJ	43
1 Mol HNO_3 +1 Mol $NaClO_4$	2
b) in Schwefelsäure:	
1 Mol H_2SO_4 ohne Zusatz	4
1 Mol H_2SO_4 +0,1 Mol KF	61,5
1 Mol H_2SO_4 +0,2 Mol KF	63
1 Mol H_2SO_4 +0,3 Mol KF	62
1 Mol H_2SO_4 +1 Mol NaCl	73
1 Mol H_2SO_4 +2 Mol NaCl	77
1 Mol H_2SO_4 +3 Mol NaCl	80
1 Mol H_2SO_4 +0,5 Mol NaBr	51
1 Mol H_2SO_4 +1 Mol NaBr	56
1 Mol H_2SO_4 +2 Mol NaBr	63
1 Mol H_2SO_4 +3 Mol NaBr	67
1 Mol H_2SO_4 +0,5 Mol NaJ	26
1 Mol H_2SO_4 +1 Mol NaJ	31
1 Mol H_2SO_4 +2 Mol NaJ	38
1 Mol H_2SO_4 +3 Mol NaJ	44
1 Mol H_2SO_4 +1 Mol $NaClO_4$	32
c) in Salzsäure:	
1 Mol HCl ohne Zusatz	72
1 Mol HCl +0,5 Mol Na_2SO_4	69,5
1 Mol HCl +1 Mol Na_2SO_4	67
1 Mol HCl +1,5 Mol Na_2SO_4	66
1 Mol HCl +1 Mol $NaNO_3$	43
1 Mol HCl +2 Mol $NaNO_3$	35
1 Mol HCl +3 Mol $NaNO_3$	31,5
1 Mol HCl +1 Mol $NaClO_4$	76
d) in Fluorwasserstoffsäure:	
1 Mol HF ohne Zusatz	60

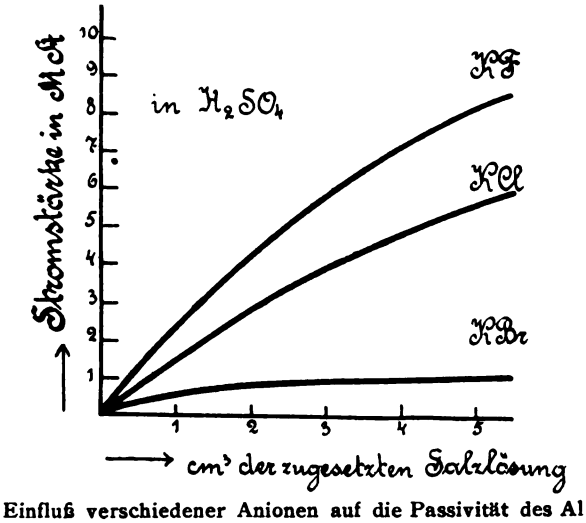
auch elektromotorisch passivieren, entstand die Frage:

6. Lassen sich durch Zusatz bestimmter Anionen passiv gewordene Aluminiumplatten aktivieren?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden zur Salpetersäure Lösungen verschiedener Elektrolyte tropfenweise zugesetzt, und ihr Einfluß auf die Stromstärke im Al-Pt-Element untersucht. Auch in diesen Versuchen erwies sich, daß die Stromstärke nach jeder Zugabe meist mit der Zeit ständig anzusteigen pflegt und erst nach längerer Zeit einen konstanten Wert erreicht. Wir haben diese Endwerte der Stromstärke in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Freilich kommt den Zahlen nur qualitativer Charakter zu. Aus den in der Fig. 3 gezeichneten Kurven ersehen wir folgendes:



Einfluß verschiedener Anionen auf die Passivität des Al in Salpetersäure.
Fig. 3.



Einfluß verschiedener Anionen auf die Passivität des Al in Schwefelsäure.
Fig. 4.

Die Halogenionen rufen eine Erhöhung der Stromstärke hervor, und zwar in um so stärkerem Maße, je kleiner das Atomgewicht des Anions ist. Am stärksten wirken also F-Ionen, schwächer die Cl-Ionen, ganz schwach Br-Ionen, während Jod-Ionen sich als unwirksam erweisen. Letztere scheiden nach Stromschluß sofort Jod aus. Gleichfalls ohne Wirkung bleiben die Ionen: ClO_3', ClO_4'.

Digitized by Google

In der Fig. 4 sind die Resultate von Versuchen enthalten, die in $^1/_9$-norm. Schwefelsäure nach Zusatz verschiedener Elektrolyte erhalten wurden. Die Ergebnisse sind gleichlautend mit denjenigen, die in Salpetersäure erhalten waren. Insbesondere ist zu bemerken, daß Chloride verschiedener Metalle annähernd gleiche Wirkung ansüben (z. B. NaCl, KCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$).

Wir wollen hier hinzufügen, daß die geringste Anfangsstromstärke in dem Fall erhalten wurde, wenn das Aluminium vor dem Versuch mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann 24 Stunden in destilliertem Wasser liegen gelassen wurde. Die größte Anfangsstromstärke wurde nach dem Abreiben des Aluminiums mit Sämischleder erhalten. Im ersten Fall stieg jedoch die Stromstärke mit der Zeit allmählich an, während sie im zweiten Fall mit der Zeit abnahm; in beiden Fällen wurde zum Schluß derselbe Endwert erhalten.

Wir können also das allgemeine Ergebnis der hier mitgeteilten Versuche, die allerdings zunächst nur qualitativ die Passivität des Aluminiums ausdrücken, folgendermaßen zusammenfassen:

Zwischen dem elektromotorischen Verhalten des Aluminiums und seiner Lösungsgeschwindigkeit besteht ein Zusammenhang derart, daß diejenigen Anionen, die die Passivität aufheben (wie Cl′, F′...), die Lösungsgeschwindigkeit vergrößern, und umgekehrt: diejenigen Anionen, die die Passivität hervorrufen (wie NO_3', SO_4''...), die Lösungsgeschwindigkeit vermindern.

Daß der passivierende Einfluß der „hemmenden" Anionen ein dauernder ist, beweist u. a. folgender Versuch: Eine Aluminiumplatte wurde während 2 Stunden mit einer Lösung behandelt, die 1 Äqu. HCl + 1 Äqu. $NaNO_3$ im Liter enthielt. Auflösung fand nicht statt. Unmittelbar darauf wurde dieselbe Platte in 1-norm. HCl eingetaucht. Anfangs trat keine Einwirkung der Säure ein. Erst nach und nach trat eine „Erholung" des Metalls ein, die sich in einer zunehmenden Wasserstoffentwicklung äußerte. Immerhin dauerte die Induktionsperiode in diesem Fall im ganzen 5 Stunden, während frische geätzte Platten eine viel kürzere Induktionsperiode aufwiesen.

7. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. daß folgende Anionen die Auflösung des Al in HCl beschleunigen: F′, Cl′, Br′ und ClO_4';
2. daß folgende Anionen die Auflösung des Al verlangsamen: J′, SO_4'' und NO_3';
3. daß die Wirkung der Anionen von der Natur des anwesenden Kations unabhängig ist;
4. daß die beschleunigende Wirkung der Anionen an eine bestimmte minimale Konzentration der H-Ionen gebunden ist;
5. daß die beschleunigende Wirkung der Cl-Ionen (und wahrscheinlich auch anderer Anionen) mit ihrer Konzentration steigt, aber bei einer Konzentration von etwa 3-fach norm. ein Maximum erreicht, um bei weiterer Konzentrationssteigerung wieder zu fallen;
6. daß diejenigen Anionen, die die Lösungsgeschwindigkeit des Al vergrößern, seine Passivität in HNO_3 und in H_2SO_4 aufheben; diejenigen Anionen, die die Lösung des Al hemmen, seine Passivität in den betreffenden Lösungen verstärken.

Daraus schließen wir, daß zwischen dem elektromotorischen Verhalten des Aluminiums und seiner Lösungsfähigkeit ein inniger Zusammenhang besteht.

Riga, den 23. April 1929, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

DISKUSSION.

Herr Wolf J. Müller-Wien macht darauf aufmerksam, daß die Gleichläufigkeit der Auflösbarkeit von Aluminium mit dem Unedlerwerden des Potentials sich mit der in seinem Vortrag ausgeführten Theorie der Deckschichtenpotentiale vollständig im Einklang befindet. Vergrößerung der Poren entspricht unedlerem Potential und größerer Angreifbarkeit.

Herr Grube-Stuttgart: Die beschleunigende Wirkung des Neutralsalzzusatzes auf die Auflösung des Aluminiums in Säure erinnert an den Einfluß der Neutralsalze auf das Gleichgewichtspotential der Metalle und auf die Neutralsalzwirkung bei Reaktionen im homogenen Medium. Es liegt also die Vermutung nahe, daß auch hier die Wirkung der Neutralsalze auf einer Erhöhung der Aktivität der Säure beruht.

Herr Reichinstein-Charlottenburg: Von besonderem Interesse scheinen mir diejenigen Fälle zu sein, bei denen durch die verschiedenen Zusätze die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums mit steigender Konzentration des Zusatzstoffes zuerst zu- und dann abnimmt. Wie ich schon mehrfach ausgeführt habe, läßt sich dieser Vorgang als ein Fall der heterogenen, bimolekularen Reaktion charakterisieren. Dieselbe Gesetzmäßigkeit liegt dem Vorgange des Leuchtens des Phosphors in einer Sauerstoffatmosphäre zugrunde. Auch bei einer großen Anzahl von Fermentreaktionen spricht man von einem Wirkungsoptimum (d. h. Geschwindigkeitsmaximum) der H-Ionen. Die Zuckerinversion zeigt eine Abhängigkeit von den H-Ionen; aber nur wenn dieselbe mit Hilfe eines Fermentes durchgeführt wird, hat man mit dem Geschwindigkeitsmaximum zu tun. Man erkennt dadurch das gemeinsame zwischen dem Vorgange der Auflösung des Aluminiums und vielen anderen Vorgängen, wodurch alle diese Vorgänge nur durch Adsorptionsbeziehungen beschrieben werden können.

Herr Arnold Weißberger-Leipzig, zur Bemerkg. Grube: Die vorgetragenen Ergebnisse zeigen, daß nicht nur Neutralsalzwirkung im üblichen Sinne vorliegt, da diese im homogenen System, z. B. bei der Rohrzuckerinversion, unter Zusatz von Alkalisalzen starker Säuren stets geschwindigkeitserhöhend ist, C. aber z. T. den entgegengesetzten Effekt beobachtete. Bei seinen an Grenzflächen verlaufenden Reaktionen dürfte sich der „Neutralsalzwirkung" ein zweiter, mit der Veränderung der Grenzfläche zusammenhängender Einfluß überlagern.

Zur Bem. Reichinstein: Die katalytische Wirksamkeit der starken Säuren ist nicht proportional der H'-Ionenkonzentration, sondern steigt stärker als diese an.

Antwort des Vortragenden: Bezüglich der

Digitized by Google

Analogie der von mir besprochenen Erscheinungen mit der sog. „Neutralsalzwirkung" schließe ich mich der Meinung von Herrn Weißberger an, weil beim Alum. die Erscheinung quantitativ viel stärker ausgesprochen ist und außerdem nicht allein positiv, sondern auch negativ sein kann.

In bezug auf die Deckschichten bemerke ich, daß ich bisher die Anwendung der Deckschichtentheorie vermieden habe, und zwar deswegen, weil sie von der Stetigkeit des Übergangs aus dem passiven in den aktiven Zustand und umgekehrt keine Rechenschaft gibt. Die Porentheorie von Herrn Wolf Müller und Herrn Maaß umgeht diese Schwierigkeit und könnte wohl zur quantitativen Beschreibung der Tatsachen angewandt werden. Wie weit das möglich sein wird, läßt sich freilich heute noch schwer entscheiden.

Herr G. Scheibe-Erlangen:

ÜBER ZUSAMMENHÄNGE DER POTENTIALE DER HALOGENIONEN UND IHRER ULTRAVIOLETTABSORPTION IN WÄSSRIGER LÖSUNG.

Verfolgt man die Ultraviolettabsorption wäßriger Lösungen von Alkalibromiden und Jodiden bis ins äußere Quarzultraviolett, also bis 185 $m\mu$, so zeigt sich, daß alle Alkali- und auch Erdalkalibromide einerseits und alle Jodide andererseits bei Verdünnungen unterhalb 1 normal innerhalb unserer Versuchsfehler[1]) die gleiche Absorption zeigen. Das kann nur so gedeutet werden, daß diese Absorption den von Wassermolekülen umgebenen Halogenionen zukommt, und daß diese nicht merklich durch die Kationen beeinflußt wird.

Weiterhin zeigte ich in früheren Arbeiten[2]), daß das Jodion zwei deutliche Maxima besitzt, bei den Wellenzahlen 44440 cm^{-1} und 52100 cm^{-1}. Der Abstand dieser beiden Maxima (7660 cm^{-1}) stimmt mit der Energiedifferenz zwischen stabilem und metastabilem Jodatom (7600 cm^{-1}) auffallend überein, und wir haben daher in Anlehnung an Vorstellungen, die Franck für die Absorption von gasförmigen Alkalijodiden entwickelt hat, geschlossen, daß wir hier das durch die Solvatation veränderte Elektronenaffinitätsspektrum des Jodions vor uns haben. J. Franck, der diese Auffassung unserer Messungen ebenfalls aussprach, und der Verfasser konnten dann durch eine Überschlagsrechnung diese Ansicht befestigen[3]).

Bei Bromion, bei dem analog zwei Maxima mit 3600 cm^{-1} Abstand zu erwarten wären, konnte bisher nur ein Maximum beobachtet werden, doch war ein Wiederanstieg zu einem zweiten Maximum so nahe am ersten zu sehen, daß es wahrscheinlich ist, daß das zweite Maximum vom ersten nur etwa halb so weit entfernt ist, wie beim Jodion[4]).

Der Primärvorgang bei der Absorption von Licht im gelösten Halogenion ist also eine Zerlegung in gelöstes Atom und Elektron. Die Schwingungszahl des absorbierten Lichts, multipliziert mit dem Elementarquantum, gibt die zur Trennung nötige Energie.

Elektrolysiert man eine Alkalihalogenidlösung, so wird der primäre Vorgang an der positiven Elektrode ebenfalls eine Zerlegung des Ions in Atom und Elektron sein. Die Elektronen werden nun hier durch die Elektrode abgeführt, und je zwei Atome werden zum Molekül zusammentreten. Die Potentiale werden an Platinelektroden gemessen. Der Vorgang, der das Potential ergibt, ist die Verwandlung des gelösten Halogenions in das gelöste Halogenmolekül[1]).

Es ist daher wahrscheinlich, daß der Energieaufwand beim optischen und beim elektrolytischen Prozeß unter Berücksichtigung der Folgereaktionen gleich ist.

Man kann folgenden Kreisprozeß ansetzen:

Gelöstes Halogenmolekül wird in gelöstes Halogenion verwandelt, wobei das Potential P auftritt. Beziehen wir dieses auf die Wasserstoffelektrode, so muß noch der Abstand a vom absoluten Potential hinzugezählt werden. Nehmen wir jetzt die Verwandlung rückwärts mit Licht vor, so gelangen wir nur zur Kenntnis des Energieunterschieds E zwischen Ion, gelöst und Atom, gelöst. Um die beiden Umwandlungsarten miteinander vergleichen zu können, müßten wir noch die Arbeit kennen, die wir gewinnen, wenn wir zwei Atome, gelöst in ein Molekül, gelöst verwandeln. Denken wir uns die gelösten Atome ins Vakuum gebracht, so müssen wir die Solvatationsarbeit L_A für das Atom zuführen. Die Arbeit D, die beim Zusammentritt zweier Halogenatome zu gasförmigen Molekülen gewonnen wird, kennen wir nach den Überlegungen von Franck[2]) sehr genau. Schließlich gewinnen wir die Lösungswärme L_M des Moleküls beim Übergang in die Lösung.

Es gilt also:

$$E + L_A - D/2 - L_M/2 + A = P + a.$$

A ist die Elektroneneintrittsarbeit in die Elektrode. L_A, A, a, sind nicht genügend bekannt. A und a bleiben bei den verschiedenen Halogenionen gleich, so daß sie bei der Differenzbildung wegfallen. Können wir daher für L_A eine plausible Annahme machen, so können wir an den Differenzen unseren Ansatz prüfen. Die Differenzen sind noch aus einem anderen Grund günstig.

---

[1]) Etwa 2% im Extinktionskoeffizienten. Ztschr. f. Elektrochem. **34**, 497 (1928).

[2]) Berichte der phys. med. Sozietät 59, Erlangen (1927); Chem. Ztbl. (1927) II, 2151; Ztschr. f. Elektrochem. **34**, 497 (1928).

[3]) Ztschr. Phys. Chemie Abt. A. Haber-Band 22 (1928).

[4]) Die Verfolgung der Absorption ins Schumannultraviolett ist im Gange.

[1]) Vgl. A. Schmid, Die Diffusionsgaselektrode. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1923).

[2]) Vgl. H. Sponer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften.

Digitized by Google

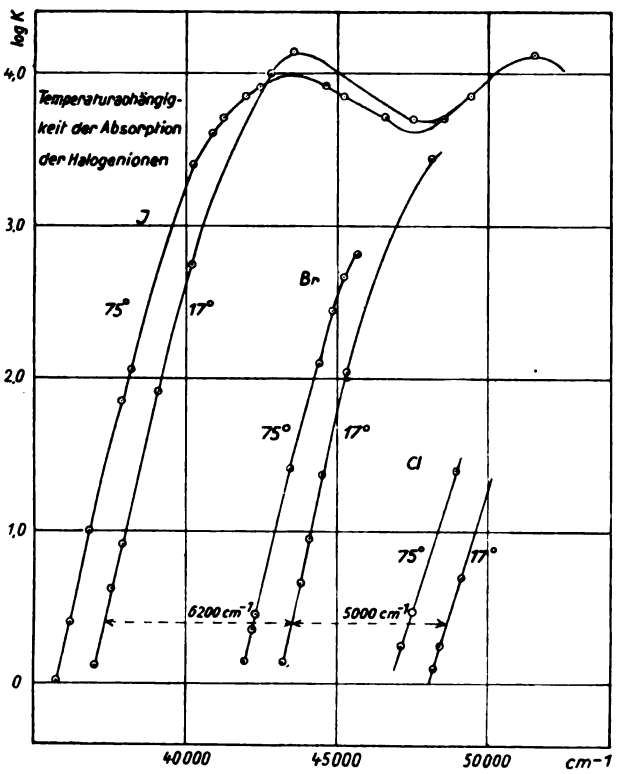


Fig. 1[1]).

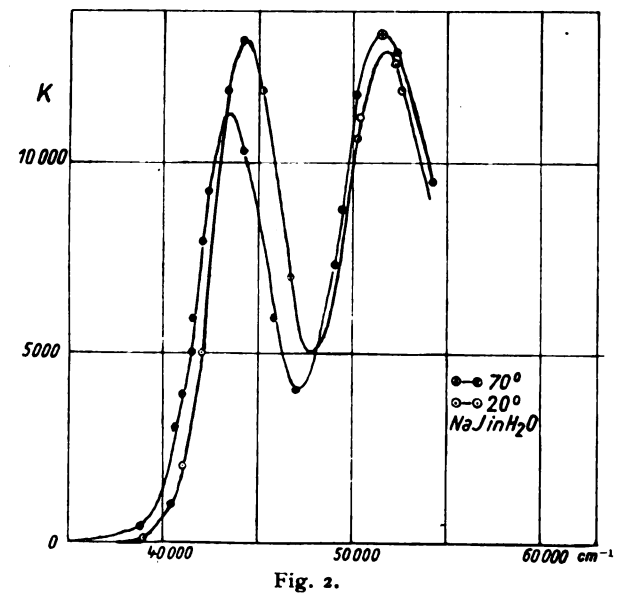


Fig. 2.

In E = hv müßte man den Beginn der Absorptionsbande einsetzen, nicht das Maximum, denn an der Elektrode werden die am leichtesten zerlegbaren Ionen zersetzt werden. Dieser Beginn ist nun nicht scharf zu bestimmen, da die logarithmischen Absorptionskurven immer eine schwache Neigung behalten und nie parallel der Koordinatenachse der Extinktionskoeffizienten werden. Nun laufen aber die Absorptionskurven für die verschiedenen Halogenionen bis zu hohen Werten parallel, man kann daher die Abstände in beliebiger Höhe nehmen, wenn man nur weit genug vom Maximum bleibt.

Über die Lösungswärme der Atome kann man folgendes sagen: Sie sind neutrale Gebilde, so daß man die Lösungswärme in der Größenordnung neutraler organischer Moleküle vermuten könnte d. h. 5 bis 10 kcal. Andererseits kann man eine Parallele der Lösungswärmen zu den Adsorptionswärmen vermuten, die für eine Anzahl von Atomen aus Daten von van Laar durch Polanyi[1]) berechnet wurden. Sie bewegen sich in der Größenordnung von 20 bis 30 kcal. Für die Halogenatome sind sie nicht bestimmt. Innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems unterscheiden sich nun die Adsorptionswärmen aufeinanderfolgender Elemente um 1 bis 2 kcal. Für die Halogenatome ist also eine größere Differenz nicht wahrscheinlich. Stellt man also für zwei Halogene die obige Gleichung auf und bildet die Differenz, so erhält man:

$$\overbrace{D_{Br} - D_{Br}/2 - E_J + D_J/2}^{\Delta_1} + \overbrace{L_{A_{Br}} - L_{A_J} - L_{M_{Br}}/2 + L_{M_J}/2}^{\Delta_2} = \overbrace{P_{Br} - P_J}^{\Delta_3}.$$

Die Differenz Δ_2 wird nun nahe Null, nicht nur, wenn die Lösungswärme der Halogenatome etwa gleich der Hälfte der, der betreffenden Moleküle ist, sondern auch wenn die Differenz der Lösungswärme zweier Halogenatome gleich der halben Differenz der Lösungswärme der betr. Moleküle ist. Diese letztere ist nun 1 bis 3 kcal, also nach dem oben Gesagten tatsächlich nahe gleich der ersten. Man kann also in erster Annäherung die Differenz Δ_2 vernachlässigen.

Nimmt man die von A. Schmid[2]) bestimmten Potentiale der Halogenionen und verwendet die in der Tabelle 1 enthaltenen Abstände der Absorptionskurven, so folgt für die linke Seite der obigen Gleichung für Cl — Br 0,33 V, für die rechte 0,28 V. Für Br — J sind die entsprechenden Werte 0,55 und 0,54 V. Die Übereinstimmung ist also in Anbetracht der Vernachlässigungen befriedigend.

Die Potentiale der Halogenionen sind temperaturabhängig. Nach den Messungen von A. Schmid[2]) ist die Temperaturabhängigkeit der Halogenwasserstoffketten 0,0010 V pro Grad. Bei Chlor gilt diese Temperaturabhängigkeit über den ganzen gemessenen Bereich von 0° bis 75° C. Bei Brom und bei Jod ist die Abhängigkeit zwischen 20 und 40° kleiner, während im ganzen übrigen Bereich die Abhängigkeit die gleiche ist wie bei Chlor. Wir mußten also, falls unsere Überlegungen richtig

[1]) Über die Meßmethode vgl. Ber. 57, 1330 (1924) und Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden, Artikel photographische Absorptionsspektrophotometer von G. Scheibe.

[1]) Ztschr. Elektrochem. 27, 143 (1921); 28, 584 (1922).
[2]) l. c.

Digitized by Google

waren, mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach langen Wellen erwarten, da sich unter dieser Bedingung das Potential erniedrigt, falls die Erniedrigung auf einer Verminderung der Elektronenabtrennungsarbeit beruht. Die Veränderung in den Lösungswärmen der Atome und Moleküle werden sich wie oben nahezu kompensieren. Die Dissoziationsarbeit der gasförmigen Moleküle wird nicht verändert.

Wie die Fig. 1 und 2 zeigt, ist diese Temperaturabhängigkeit auch deutlich beobachtbar, die Kurven rücken mit höherer Temperatur nach längeren Wellen[1]). Von der Verschiedenheit zwischen Chlor einerseits und Brom und Jod andererseits ist bei der Temperaturabhängigkeit der Absorption im Gegensatz zu den Potentialen nichts zu bemerken. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den Potentialmessungen Störungen vorliegen.

Der Temperaturkoeffizient der Absorption ist für Jod und Brom — 0,0025 V/Grad, für Chlor — 0,0026 V/Grad.

Läßt man die obige Überlegung zu Recht bestehen, so kann man aus der optischen Messung die Temperaturabhängigkeit der Halogen-Einzel-Elektroden bestimmen und mit dem bekannten Temperaturkoeffizienten der Halogenwasserstoffelektroden, die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffelektrode berechnen. Sie würde sich nach obigem zu + 0,0015 V/Grad ergeben. Über diese Zusammenhänge werden weitere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, die diese Arbeit durch Zuwendungen unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen.

[1]) Wir fanden diese Temperaturabhängigkeit auch bei anderen Ionen. Sie ist so groß, daß bei genauen Messungen, insbesondere bei lichtelektrischen, auf Konstanz der Temperatur geachtet werden muß. Ausgedehntere Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Absorption sind in unserem Laboratorium im Gange.

Herr Georg Grube-Stuttgart:

ÜBER DAS ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN VON GOLD UND PLATIN IN SALZSAURER LÖSUNG.

(Nach Versuchen von J. Helfer und G. Luz.)

Bei der elektrolytischen Raffination des Goldes, die in einer salzsauren heißen Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure ausgeführt wird, spielt, wie man seit den grundlegenden Versuchen von E. Wohlwill[1]) weiß, das Gleichgewicht

$$3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Au + Au^{\cdots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

eine maßgebende Rolle. Es ist die Veranlassung dafür, daß bei der Elektrolyse im Anodenschlamm und auch im gesamten Elektrolyten sich elementares Gold abscheidet, und daß man je nach den Bedingungen der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte die elektrolytische Übertragung mit einer zwischen eins und drei liegenden Wertigkeit durchführen kann. Wohlwill hat angegeben, daß das für den Raffinationsprozeß wichtige Gleichgewicht (1) sich mit steigender Temperatur und wachsendem Salzsäuregehalt des Elektrolyten nach links verschiebt, die Konzentration des Aurosalzes unter diesen Bedingungen also zunimmt. Näheres über das Gleichgewicht ist bisher nicht bekannt geworden.

Es wurden daher, um die Lage des Gleichgewichtes näher kennenzulernen, zunächst einige Versuchsreihen durchgeführt, bei denen feinverteiltes Gold mit neutralen und salzsauren Lösungen von Aurichlorwasserstoffsäure bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit im Thermostaten geschüttelt wurden, um das Gleichgewicht einzustellen.

[1]) E. Wohlwill, Ztschr. Elektrochem. **4**, 379, 402, 421 (1897); **9**, 315 (1903).

Wir wissen, daß in salzsaurer Lösung das Aurigold als $HAuCl_4$ zugegen ist. Vom Aurogold ist ein Salz der Formel $NaAuCl_2$ bekannt, das aus Aurochlorid durch Behandeln mit Natriumchloridlösung unter bestimmten Bedingungen gewonnen werden kann. Wir wollen also, wie dies auch Kirke Rose[1]) tut, für das Gleichgewicht (1) schreiben:

$$3\,AuCl_2' \rightleftarrows 2\,Au + AuCl_4' + 2\,Cl', \quad . \quad . \quad (2)$$

dabei aber im Auge behalten, daß nach Kohlrausch[2]) und Hittorf und Salkowski[3]) die Aurichlorwasserstoffsäure in wäßriger Lösung im gewissen Umfange hydrolysiert nach

$$HAuCl_4 + H_2O \rightleftarrows HAuCl_3OH + HCl. \quad . \quad (3)$$

Ist dies schon bei der Aurichlorwasserstoffsäure der Fall, so ist nach einer allgemeinen Erfahrung der Komplexchemie anzunehmen, daß die Aurochlorwasserstoffsäure in noch stärkerem Maße in wäßriger Lösung der Hydrolyse unterliegt.

Die Einstellung des Gleichgewichts (2) wurde in folgender Weise zu erreichen versucht: In kleinen Fläschchen mit Glasstöpsel wurden Lösungen von Aurichlorwasserstoffsäure und Salzsäure mit fein verteiltem Gold bei 40° im Thermostaten geschüttelt und von Zeit zu Zeit auf ihren Gold-

[1]) Kirke Rose, Chem. News **111**, 183, 196 (1915).
[2]) Kohlrausch, Ztschr. physikal. Chem. **33**, 257 (1900).
[3]) Hittorf und Salkowski, Ztschr. physikal. Chem. **28**, 546 (1899).

Digitized by Google

gehalt analysiert. Aus der Zunahme des Goldgehaltes konnte dann nach Gleichung (2) die Menge des Auro- und Aurigoldes berechnet werden. Eine zweite Möglichkeit zur Prüfung, ob sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, war gegeben durch Potentialmessung. Da die Lösungen, wenn sie chemisch im Gleichgewicht sind, dies auch energetisch sein müssen, so sollte beim Gleichgewicht das Potential einer Gold- und einer Platinelektrode, die gleichzeitig in die Lösung tauchen, denselben Wert zeigen.

Die Ausgangsmaterialien für die Gleichgewichtsmessungen wurden folgendermaßen dargestellt:

1. Aurichlorwasserstoffsäure ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) wurde durch Lösen von Feingold in Königswasser und darauf folgendes mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure erhalten.

2. Aurichlorid ($AuCl_3$). In einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das auf 280° erhitzt wurde, befand sich ein Porzellanschiffchen mit Goldpulver, über das Chlor geleitet wurde. Dabei schied sich der größere Teil des Goldchlorides an den kalten Stellen des Glasrohres in Form von braunen Flitterchen ab.

3. Zur Darstellung des Aurochlorides (AuCl) wurde über nach 2. gewonnenes Aurichlorid in derselben Apparatur bei 190° ein Salzsäurestrom geleitet.

Sämtliche Goldanalysen wurden nach der Methode von L. Vanino und L. Seemann[1]) ausgeführt, bei der das Gold in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd reduziert und in elementarer Form gewogen wird. Das Filtrat der Goldfällung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das Chlor potentiometrisch mit Silbernitrat titriert.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde in die Lösung eine vergoldete und eine blanke Platinelektrode getaucht und die EMK der Kette

Au bzw. Pt | $HAuCl_4$, $HAuCl_2$ lös. | 3,5 n-KCl | n-KCl, HgCl | Hg

gemessen. Bei der Messung befand sich die Goldlösung im Thermostaten bei 40°, die Pufferlösung und die Normalkalomelelektrode außerhalb des Thermostaten bei 18°. Um das Diffusionspotential zu eliminieren, wurde nach N. Bjerrum[1]) als Pufferlösung einmal gesättigte (3,5 n) und einmal halbgesättigte (1,75 n) Chlorkaliumlösung verwendet. Dann ist die EMK unter Ausschluß des Diffusionspotentials

$$EMK = EMK_{(3,5\ n\text{-}KCl)} + [EMK_{(3,5\ n\text{-}KCl)} - EMK_{(1,75\ n\text{-}KCl)}].$$

Bei der Berechnung der Einzelpotentiale wurde das Potential der Normalkalomelelektrode bei 18° zu $= +0{,}283$ V eingesetzt.

Folgende Vorgänge wurden als potentialbestimmend angenommen:

1. $Au + 2\,Cl' \rightleftarrows AuCl_2' + \ominus$, . . (1)
2. $Au + 4\,Cl' \rightleftarrows AuCl_4' + 3\ominus$, . (2)
3. $AuCl_2' + 2\,Cl' \rightleftarrows AuCl_4' + 2\ominus$. . (3)

Zur Berechnung der Normalpotentiale sind also die Gleichungen anzusetzen:

1. $$\varepsilon_{0_{Au/AuCl_2'}} = \varepsilon_h - 0{,}0002\,T \cdot \log \frac{[AuCl_2']}{[Cl']^2} = \varepsilon_{0_1}, \quad . \quad . \quad (4)$$

2. $$\varepsilon_{0_{Au/AuCl_4'}} = \varepsilon_h - \frac{0{,}0002\,T}{3} \cdot \log \frac{[AuCl_4']}{[Cl']^4} = \varepsilon_{0_3}, \quad . \quad . \quad (5)$$

3. $$\varepsilon_{0_{AuCl_4'/AuCl_2'}} = \varepsilon_h - 0{,}0001\,T \cdot \log \frac{[AuCl_4']}{[AuCl_2'] \cdot [Cl']^2} = \varepsilon_{0_2}. \quad (6)$$

Da nach der Lutherschen Regel

$$\varepsilon_{0_2} = \frac{3\,\varepsilon_{0_3} - \varepsilon_{0_1}}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

ist, so geben die Messungen zwei Möglichkeiten zur Ermittlung von ε_{0_2}. Einmal konnte man aus dem am Platin gemessenen ε_h-Wert des Potentials mit Hilfe des analytisch ermittelten Auro- und Aurigehaltes der Lösung nach Gleichung (6) ε_{0_2} berechnen, und zweitens ergab sich dessen

[1]) L. Vanino und L. Seemann, Ber. **32**, 1968 (1899).

[1]) N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **53**, 429 (1905); Ztschr. Elektrochem. **17**, 58, 389 (1910).

Tabelle 1.

$3\,AuCl_2' \rightleftarrows 2\,Au + AuCl_4' + 2\,Cl'$ bei 40°.

Grammatome Au i. L. Auro	Auri	HCl frei n	Gold ε_h	$Au/AuCl_2'$ ε_{0_1}	$AuCl_4'/AuCl_2'$ ε_{0_2} (L)	$Au/AuCl_4'$ ε_{0_3}	Platin ε_h	$AuCl_4'/AuCl_2'$ ε_{0_2}
0,0008	0,0197	0,478	1,002	1,154	[0,939]	1,011	0,996	[0,933]
0,0005	0,0196	0,793	1,074	1,141	0,956	1,018	1,073	0,955
0,0019	0,0490	0,261	1,030	1,127	0,949	1,008	1,025	0,945
0,0027	0,0487	0,532	1,010	1,131	0,957	1,015	1,006	0,952
0,0034	0,0473	1,002	0,978	1,133	0,943	1,006	0,976	0,940
0,0030	0,0968	0,242	1,038	1,118	0,953	1,008	1,033	0,947
0,0038	0,0997	0,489	1,010	1,123	0,946	1,005	1,006	0,942
0,0069	0,0941	0,957	0,978	1,111	0,941	0,998	0,977	0,940
0,0046	0,1955	0,242	1,047	1,114	0,958	1,011	1,041	0,951
			Mittelwerte:	1,13 ± 0,02	0,95 ± 0,01	1,01 ± 0,01		0,95 ± 0,01

Digitized by Google

Wert aus Gleichung (7), nachdem mit dem am Gold gemessenen Potential ε_{o_1} und ε_{o_2} erhalten waren.

In Tabelle 1 ist eine Auswahl der bei 40° gewonnenen Messungsergebnisse zusammengestellt. Bei den beiden ersten Messungsreihen ging man bei der Herstellung der Lösungen von Aurochlorid und Salzsäure aus, bei den übrigen von Aurichlorwasserstoffsäure und Salzsäure.

Die erste und zweite Spalte der Tabelle enthält, in Grammatomen Au i. L., den Auro- und Aurigehalt der Lösungen, die dritte Spalte die Konzentration der freien Salzsäure und die vierte den ε_h-Wert des am Gold gemessenen Potentials. Aus den Zahlen der vierten Spalte sind die Normalpotentiale der Vorgänge (1) und (2) nach den Gleichungen (4) und (5) berechnet und in der fünften und siebenten Spalte zusammengestellt. Unter $\varepsilon_{o_2}(L)$ findet man das aus diesen Werten nach der Lutherschen Regel berechnete Normalpotential des Vorganges (3). Das letztere wurde außerdem aus den in der vorletzten Spalte zusammengestellten ε_h-Werten des Potentials am Platin nach Gleichung (6) berechnet und in der letzten Spalte aufgeführt.

Die in der Tabelle zusammengestellten Normalpotentiale sind nur als Annäherungswerte zu betrachten. Denn einmal wurde, da die Aktivitätskoeffizienten der am Gleichgewicht (2) beteiligten Ionen für 40° nicht bekannt sind, bei der Berechnung der Normalpotentiale an Stelle der Ionenaktivitäten die Gesamtkonzentration in die Gleichungen (4) bis (6) eingesetzt. Und zweitens hatten die Lösungen, obwohl sie 12 Wochen mit Gold im Thermostaten geschüttelt waren, das Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht, da, wie man sieht, die am Platin und Gold gemessenen Potentialwerte bis zu 6 mV Unterschied zeigten. Immerhin dürften sie sich bis auf 0,01 V den wahren Werten nähern. Das Normalpotential ε_{o_3} des Vorgangs

$$Au + 4\,Cl' \rightleftarrows AuCl_4' + 3\ominus$$

wurde von Bjerrum und Kirschner[1]) bei 17° ohne Berücksichtigung des auftretenden Aurosalzes zu $\varepsilon_h = +1{,}001$ V ermittelt, wobei ebenfalls die einzelnen Werte um ca. $\pm$ 0,01 V voneinander differierten. Dieser Wert liegt dem unsrigen für ε_{o_3} nahe.

Da bei 40° trotz der sehr langen Versuchsdauer das Gleichgewicht sich nicht eindeutig einstellte, wurde unter sonst gleichen Bedingungen noch eine zweite Versuchsreihe bei 60° angesetzt, bei der nun bereits nach vier Wochen die in Tabelle 2 verzeichneten Zahlen erhalten wurden. Wie man sieht, stimmen die am Gold und Platin gemessenen Potentiale gut miteinander überein, der Unterschied beträgt höchstens noch 2 mV, so daß man jedenfalls dem Gleichgewicht sehr nahe gekommen war. Trotzdem schwanken die berechneten Normalpotentiale stark, auch ist das Potential ε_{o_1} deutlich abhängig von der Gesamtkonzentration des Goldes. Das beruht wahrscheinlich darauf, daß der Komplex $AuCl_2'$ auch in salzsaurer Lösung noch einer mit der Verringerung der Konzentration zunehmenden Hydrolyse unterliegt, etwa nach

$$AuCl_2' + H_2O \rightleftarrows AuClOH' + H' + Cl'.$$

Auch der Komplex $AuCl_4'$ unterliegt in neutraler Lösung der Hydrolyse nach

$$AuCl_4' + H_2O \rightleftarrows AuCl_3OH' + H' + Cl'.$$

Da jedoch nach Bjerrum und Kirchner[1]) eine neutrale 0,1 molare Lösung von Aurichlorwasserstoffsäure nur zu 6,9 % bei Zimmertemperatur hydrolysiert ist, so dürfte in salzsauren Lösungen des dreiwertigen Goldes diese Hydrolyse praktisch vollständig durch die freie Salzsäure zurückgedrängt sein. Es sind also auch die Normalpotentiale der Tabelle 2 als Annäherungswerte zu betrachten, und wir haben sie nur deswegen berechnet, um folgendes zu zeigen: Wir haben bei Versuchen auf die hier nicht näher eingegangen werden soll[2]) Aurichlorid und fein verteiltes Gold einerseits

[1]) Bjerrum und Kirschner, Memoires de l'Acad. Royal des Sciences et des Lettres de Danemark, Serie I, Bd. 5, Nr. 1 (1918).

[1]) Bjerrum und Kirschner, loc. cit.

[2]) Näheres bei J. Helfer, Dissertation Stuttgart (1929).

Tabelle 2.

$3\,AuCl_2' \rightleftarrows 2\,Au + AuCl_4' + 2\,Cl'$ bei 60°.

Grammatom Au i. L. Auro	Auri	HCl frei n	Gold ε_h	$Au/AuCl_2'$ ε_{o_1}	$AuCl_4'/AuCl_2'$ $\varepsilon_{o_2}(L)$	$Au/AuCl_4'$ ε_{o_3}	Platin ε_h	$AuCl_4'/AuCl_2'$ ε_{o_2}
0,018	0,044	0,248	1,019	1,055	0,966	0,996	1,017	0,964
0,029	0,039	0,987	0,966	1,067	0,962	0,997	0,964	0,960
0,029	0,090	0,219	1,027	1,042	0,967	0,992	1,027	0,967
0,030	0,089	0,471	0,994	1,052	0,956	0,988	0,994	0,957
0,034	0,085	0,939	0,972	1,066	0,957	0,993	0,972	0,957
0,070	0,177	0,198	1,028	1,011	0,968	0,982	1,027	0,967
0,121	0,155	0,407	1,004	1,013	0,977	0,987	1,002	0,972
0,140	0,137	0,820	0,971	1,026	0,971	0,989	0,972	0,971
			Mittelwerte:	1,04 $\pm$ 0,03	0,96 $\pm$ 0,02	0,99 $\pm$ 0,01		0,96 $\pm$ 0,01

Digitized by Google

und anderseits Aurochlorid mit Wasser geschüttelt, die Potentiale gegen Platin und Gold gemessen und die Normalpotentiale berechnet. Wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, liegen die von uns gefundenen Werte denen der Potentialsammlung von Abegg-Auerbach-Luther nahe:

	eigene Messungen Volt	nach Abegg-Auerbach-Luther Volt
$\varepsilon_0 Au/Au^{\cdot}$	+ 1,475	+ 1,5
$\varepsilon_0 Au/Au^{\cdot\cdot\cdot}$	1,291	1,3
$\varepsilon_0 Au^{\cdot\cdot\cdot}/Au^{\cdot}$	1,199	1,2

Jirsa[1]) gibt für $\varepsilon_{0\,Au/Au^{\cdot\cdot\cdot}}$ nach Messungen in salpetersaurer Lösung $\varepsilon_h = 1{,}37$ V, nach Messungen in schwefelsaurer Lösung $\varepsilon_h = 1{,}39$ V an. Vergleicht man unsere, in wäßriger Lösung gewonnenen Werte mit den in den Tabellen 1 und 2 in salzsaurer Lösung erhaltenen:

	40° Volt	60° Volt
$\varepsilon_0 Au/AuCl_2'$	+ 1,13	+ 1,04
$\varepsilon_0 Au/AuCl_4'$	1,01	0,99
$\varepsilon_0 AuCl_4'/AuCl_2'$	0,95	0,96

so sieht man, daß beim Übergang aus der wäßrigen in die salzsaure Lösung die Normalpotentiale stark zusammenrücken, und daß diese Annäherung bei Erhöhung der Temperatur von 40 auf 60° sich fortsetzt. Das ist aber der quantitative Ausdruck für die qualitativ schon lange bekannte Tatsache, daß mit wachsender Salzsäurekonzentration und zunehmender Temperatur sich das Gleichgewicht.

$$3\,AuCl_2' \rightleftarrows 2\,Au + AuCl_4' + 2\,Cl'$$

nach der Auroseite verschiebt.

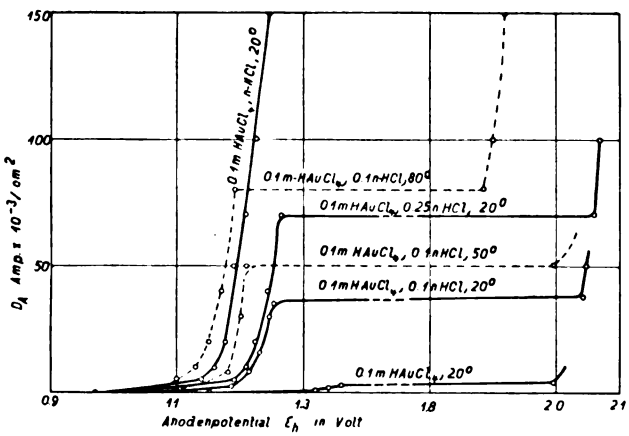


Fig. 1.

Nachdem durch die mitgeteilten Messungen die Lage des Gleichgewichtes angenähert festgelegt war, wurden noch Untersuchungen über den Anoden- und Kathodenvorgang bei der Goldelektrolyse ausgeführt. Schon Wohlwill hat darauf hingewiesen, daß eine Goldanode in Aurichlorwasserstoffsäure sehr leicht passiv wird, und daß die Passivität durch Zusatz von Salzsäure und Temperaturerhöhung stark zurückgedrängt werden kann. Der Vorgang der anodischen Passivität des Goldes ist dann näher von Coehn und Jakobsen[1]) und vor allem in neuerer Zeit von Allmand und Puri[2]) untersucht. Wir können uns deshalb darauf beschränken, aus unseren eigenen Messungen nur einige Ergebnisse mitzuteilen, die in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Die in Fig. 1 dargestellten Stromdichtepotentialkurven wurden an einer Feingoldanode in sehr lebhaft bewegter Lösung gewonnen. Sie bestehen aus zwei durch ein Grenzstromgebiet[3]) miteinander verbundenen Kurvenstücken, auf deren erstem, zwischen $\varepsilon_h = +1{,}1$ bis 1,3 V verlaufenden das Gold quantitativ in Lösung geht, während auf dem zweiten in der Nähe von $\varepsilon_h = +2{,}0$ V an der passiven Anode Chlor entwickelt wird.

Die Kurven zeigen den sehr starken Einfluß der Konzentration der Salzsäure und der Temperatur auf die Passivität des Goldes. Während in einer 0,1-molaren Lösung von Aurichlorwasserstoffsäure, die keine freie Salzsäure enthält, bei 20° die Elektrode schon bei sehr niederer Stromdichte passiv wird, bleibt sie in einer Lösung von derselben Konzentration in normaler Salzsäure noch bei einer Stromdichte von 0,15 A/cm² aktiv. Nicht so ausgeprägt, aber doch deutlich ist der Einfluß der Temperatur, der durch die drei in 0,1 normal salzsaurer Lösung bei 20, 50 und 80° erhaltenen Kurven demonstriert wird.

Der Vorgang der anodischen Goldlösung auf der ersten Stufe der Potentialkurve zeigt eine starke Polarisation, die besonders bei den niederen Stromdichten hervortritt, und zwar durch Erhöhung der Säurekonzentration und der Temperatur etwas vermindert wird, jedoch immer so stark bleibt, daß die anodische Auflösung des Goldes bei Potentialen verläuft, die mindestens um 0,1 V edler sind als das Gleichgewichtspotential des Goldes gegen die betreffende Lösung.

Über den Potentialverlauf bei der kathodischen Abscheidung des Goldes in salzsaurer Lösung liegen noch keine brauchbaren Messungen vor. Es wurden daher einige systematische Versuchsreihen ausgeführt, bei denen als Kathodenmaterial ein vergoldetes Platinblech verwendet wurde. Die Lösung wurde lebhaft gerührt und das capillar ausgezogene Ende des Heberrohres der Bezugselektrode ebenso, wie bei der Aufnahme der ano-

[1]) Jirsa, Ztschr. Elektrochem. **30**, 286, 534 (1924).

[1]) Coehn und Jakobsen, Ztschr. anorgan. Chem. **55**, 321 (1907).

[2]) Allmand und Puri, Trans. Faraday Soc. **21**, 1 (1925)

[3]) In der Figur ist das zwischen $\varepsilon_h = 1{,}4$ bis 1,8 V verlaufende Stück der Kurve stark verkürzt gezeichnet

Digitized by Google

dischen Stromdichtepotentialkurven, gegen die Elektrode gepreßt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Betrachtet man zunächst die in neutraler und salzsaurer Goldchlorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven, so sieht man, daß hier in neutraler und in angesäuerter Lösung eine starke, bis zu 0,2 V ansteigende Polarisation der Goldabscheidung auftritt, die noch ausgeprägter ist als bei der anodischen Auflösung. Diese Polarisation wird, wie dies ja auch bei der Abscheidung anderer Metalle der Fall ist, durch Temperaturerhöhung weitgehend beseitigt. In n-salzsaurer Lösung bei 80° beträgt bei den hier angewandten Stromdichten die Polarisation nur noch einige Centivolt. Besonders interessant ist das Verhalten des Goldes in einer Lösung von Goldtrichlorid in Wasser. Aus einer solchen Lösung, in der das Goldchlorid als komplexe Säure H_3AuCl_3O verhanden ist, scheidet sich das Gold mit noch stärkerer Polarisation ab als aus salzsaurer Lösung. Auch fällt hier besonders auf, daß die Polarisation durch Erhöhung der Temperatur von 20 auf 80° lange nicht in dem Maße vermindert wird, wie unter denselben Verhältnissen in salzsaurer Lösung.

Die Polarisationsverhältnisse sind von maßgebendem Einfluß auf das anodische und kathodische Verhalten des Goldes bei der elektrolytischen Raffination. Wenn die Vorgänge an Anode und Kathode reversibel verliefen, so müßte an einer Goldanode, die in eine zunächst aurofreie Lösung von Aurichlorwasserstoffsäure taucht, das Gold solange ausschließlich einwertig in Lösung gehen, bis der Aurogehalt der Lösung in der Nähe der Anode dem Gleichgewicht entspräche und dann weiterhin das Gold im Verhältnis des Gleichgewichtes gelöst werden. An der Kathode müßte in der aurofreien Lösung zunächst die Reaktion

$$AuCl_4' + 2\ominus \rightarrow AuCl_2' + 2\,Cl'$$

so lange stattfinden, bis die Lösung im Gleichgewicht ist, und dann im Verhältnis des Gleichgewichtes die kathodische Goldabscheidung erfolgen, sofern von der Anode her eine im Gleichgewicht befindliche Lösung nachgeliefert würde.

Tritt, wie es tatsächlich der Fall ist, an der Anode eine Polarisation auf, so besteht nach Eintritt des Gleichgewichtes die Möglichkeit, daß dauernd mehr Gold einwertig in Lösung geht als dem Gleichgewicht entspricht, und zwar sollte der Anteil des einwertigen Goldes am Anodenvorgange mit steigender Stromdichte zunehmen. In der Praxis ist aber nach Wohlwill das Umgekehrte der Fall, indem mit wachsender Stromdichte die Wertigkeit des anodisch gelösten Goldes zunimmt und sich bei hoher Stromdichte der Dreiwertigkeit nähert. Foerster[1]) führt diese Tatsache darauf zurück, daß die Übersättigung der Lösung von Aurosalz sich um so schneller durch Goldausscheidung aufzuheben sucht, je größer sie ist, und daß infolgedessen der größte Teil des Goldes sich auf der Anode selbst ausscheidet und von dort erneut in Lösung geht.

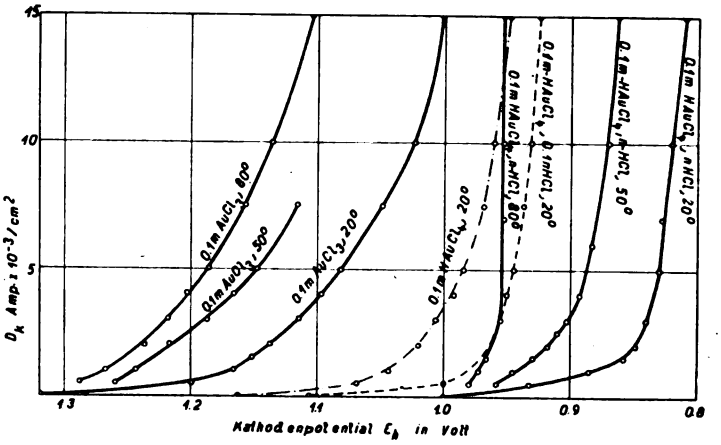


Fig. 2.

Aus den in Fig. 1 wiedergegebenen Stromdichtepotentialkurven ist zu entnehmen, daß die stärkste Polarisation bei den niederen Stromdichten eintritt, während die Kurven bei höheren Stromdichten relativ steil verlaufen. Das bedeutet, daß die Potentiale, die eine weit über das Gleichgewicht hinausgehende einwertige Auflösung des Goldes ermöglichen, schon bei sehr niedrigen Stromdichten erreicht werden, so daß schon bei diesen eine starke Übersättigung mit Aurosalz eintreten sollte. Um die hier vorliegenden Verhältnisse aufzuklären, wurde zunächst eine Versuchsreihe ausgeführt, bei der man von einer zunächst aurofreien normal salzsauren 0,1 molaren Aurichlorwasserstoffsäure ausging, in die eine Feingoldanode und ein vergoldetes Platinblech als Kathode tauchte. In dieser Lösung, die lebhaft gerührt wurde, bestimmte man die Wertigkeit des anodisch gelösten und kathodisch abgeschiedenen Goldes bei verschiedenen Stromdichten. Die Resultate gibt Tabelle 3.

Man sieht, daß bei 20 und 50° die anodische und kathodische Stromausbeute so verlaufen, wie es Wohlwill angibt. Mit steigender Stromdichte nimmt die Wertigkeit des anodisch gelösten und kathodisch abgeschiedenen Goldes zu. Daß durchweg die Wertigkeit an der Kathode höher ist als an der Anode, beruht darauf, daß auf dem Wege von der Anode zur Kathode ein Teil des Aurosalzes unter Ausscheidung metallischen Goldes in Aurisalz übergegangen ist. Dagegen ist bei 80° der Verlauf völlig abweichend. Hier sinkt an der

[1]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, III. Aufl. S. 533 (1922).

Digitized by Google

Tabelle 3.
Anodische (A) und kathodische (K) Wertigkeit.
0,1 m-$HAuCl_4$, n-HCl.

D_A und D_K Amp.$\times 10^{-3}$/cm²	20°		50°		80°	
	A	K	A	K	A	K
0.5	—	—	—	—	1,315	3.545
1	1,268	1,338	1,125	1,197	1,198	3.524
1,5	—	—	—	—	1,116	3,058
2	—	—	1,090	1,168	1,109	1,377
3	—	—	1,180	1,210	1,061	1,123
4	1,581	1,743	1,108	1,154	—	—
10	1,943	2,152	1,300	1,465	1,144	1.254
20	2,322	2,473	1,496	1,732	1,238	1,434
50	—	—	1,688	2,053	1,470	—
70	2,670	2,775	1,799	2,177	1,480	—
100	2,834	2.837	1,972	2,199	1,490	—
150	2,911	2,911	2,218	2,221	—	—

Anode bei Steigerung der Stromdichte von 0,0005 bis 0,003 A/cm² die Wertigkeit zunächst von 1,315 bis 1,061 und steigt dann bei weiterer Erhöhung der Stromdichte stark an. Hier sind also an der Anode bei niederen Stromdichten die Polarisationsverhältnisse in der Tat bestimmend für die Wertigkeit, während bei höherer Stromdichte der schnellere Zerfall der stärker an Aurosalz angereicherten Lösung die anodische Wertigkeit mit wachsender Stromdichte in die Höhe treibt. Auch an der Kathode zeigt sich der theoretisch zu erwartende Gang der Wertigkeit. Bei kleinen Stromdichten ist die Wertigkeit größer als 3, weil hier zunächst die noch an Aurosalz untersättigte Lösung durch den Verlauf des Kathodenvorganges

$$AuCl_4' + 2 \ominus \rightarrow AuCl_2' + 2\,Cl'$$

dem Gleichgewicht zugeführt wird. Infolgedessen nimmt hier die Wertigkeit von $D_K = 0{,}0005$ bis 0,003 A/cm² von 3,545 bis 1,123 ab und steigt dann erst wieder an.

Bei der technischen Elektrolyse im Dauerbetriebe liegen immer Lösungen vor, die an Aurosalz gesättigt, wenn nicht übersättigt sind. Um die Wertigkeitsverhältnisse auch in solchen Lösungen kennenzulernen, haben wir eine n-salzsaure 0,1 molare Lösung von Aurichlorwasserstoffsäure 20 Stunden lang mit dem sehr fein verteilten Gold, das als Anodenschlamm abfällt, bei 80° gerührt und gleichzeitig in der Lösung Gold mit $D_A = 0{,}0004$ A/cm² anodisch aufgelöst. In der Lösung, die durch diese Vorbehandlung mit Aurosalz ins Gleichgewicht gebracht war, wurden die in Tabelle 4 angegebenen Wertigkeitsbestimmungen ausgeführt.

Man sieht, daß nun die Wertigkeit mit der Stromdichte regelmäßig ansteigt. Auch hier ist stets die kathodische Wertigkeit größer als die anodische. Besonders bemerkenswert ist die Abnahme der anodischen Wertigkeit mit wachsender Temperatur, die auch bei hoher Stromdichte beobachtet[1]) wird. Während bei $D_A = 0{,}1$ A/cm² die anodische Wertigkeit 2,87 beträgt, wird bei 80° nur 1,31 beobachtet.

[1]) Vgl. auch Kirke Rose loc. cit.

Tabelle 4.
Anodische (A) und kathodische (K) Wertigkeit
0,1 m-$HAuCl_4$, n-HCl, bei 80° mit Au behandelt.

D_A und D_K Amp.$\times 10^{-3}$/cm²	20°	50°		80°	
	A	A	K	A	K
0,5	1,11	1,01	1,07	1,04	1,23
1	1,39	1,08	1,23	1,13	1,15
5	1,57	1,10	1,42	1,16	1,27
10	1,85	1,40	—	1,17	1,30
50	2,60	1,68	2,06	1,29	1,93
100	2,87	1,89	2,24	1,31	1,98

Es ist bekannt, daß bei der elektrolytischen Goldraffination von den Platinmetallen das Platin und das Palladium mit in Lösung gehen, während die übrigen Platinmetalle im Anodenschlamm verbleiben. Es sollten sich hiernach Platin und Palladium anodisch in Salzsäure auflösen. Für das Palladium ist dies kürzlich von Friedrich Müller[1]) auch nachgewiesen. Über das anodische Verhalten des Platins in Salzsäure ist folgendes bekannt: Haber und Grinberg[2]) sowie Bran[3]) haben das anodische Verhalten von glattem Platin gegenüber Salzsäure in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und gefunden, daß immer kleine Mengen anodisch gelöst werden, deren Betrag ceteris paribus mit steigender Konzentration der Salzsäure, mit der Erhöhung der Temperatur und mit sinkender Stromdichte zunimmt. Doch wurden bei den Versuchen der genannten Autoren bei Verwendung von 32prozentiger Salzsäure höchstens 10% der anodischen Stromarbeit für die Platinauflösung verwandt. Foerster und Nobis[4]) geben an, daß die Platinierung einer platinierten Platinelektrode in n-Salzsäure bei $D_A = 0{,}0016$ A/cm² quantitativ bei einem Potential von $= + 0{,}95$ V anodisch gelöst wird, während eine glatte Platinelektrode passiv war.

Wir haben im Anschluß an die Arbeit über die Goldelektrolyse auch systematische Messungen über das anodische Verhalten des Platins gegenüber starker Salzsäure in Angriff genommen, die zunächst das überraschende Ergebnis hatten, daß man sehr leicht das Platin praktisch quantitativ vierwertig anodisch auflösen kann. Die Versuche sind noch im Gange, so daß vorläufig nur folgendes mitgeteilt sei: Nimmt man in starker Salzsäure an einer blanken Platinanode, die man vorher durch kathodische Polarisation bis zur Wasserstoffentwicklung in der Versuchslösung aktiviert hat, anodische Stromdichtepotentialkurven

[1]) Friedrich Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 744 (1928).
[2]) Haber, Ztschr. anorg. Chem. **16**, 446 (1898).
[3]) Bran, Ztschr. Elektrochem. **8**, 197 (1902).
[4]) Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, III. Auflage, S. 425 (1922).

Digitized by Google

auf, so erhält man die in Fig. 3 dargestellten Ergebnisse.

Es verläuft also bei 80° in 9,2 n-HCl das Anodenpotential stetig von $\varepsilon_h = +0{,}98$ bis zu $\varepsilon_h = +1{,}37$ V. Der große Sprung des Potentials, der beim Gold den aktiven vom passiven Zustand trennt, ist hier vollkommen weggefallen. Bei der Aufnahme der Stromdichtepotentialkurve bei 80° beobachtet man bei Stromdichten bis zu 0,04 A/cm² an der Anode keinerlei Gasentwicklung, sondern das Platin geht quantitativ in Lösung. Wiederholt man die Versuche bei 50 und 20°, so gehen auch hier noch große Mengen von Platin in Lösung, jedoch ist über der Anode schon bei niederen Stromdichten ein leichter Chlorgeruch bemerkbar. Dementsprechend zeigen die Stromdichtepotentialkurven schon bei niederen Stromdichten eine stärkere Polarisation als die Kurve bei 80°.

Die unter verschiedenen Bedingungen gefundenen Stromausbeuten der vierwertigen anodischen Auflösung des Platins in Salzsäure, die wir bei zunächst orientierenden Versuchen gefunden haben, sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.
Anodische Auflösung von Platin in Salzsäure
% Stromausbeute.

D_A Amp.$\times 10^{-3}$/cm²	9,2 n-HCl 80°	11,44 n-HCl 50°	6,18 n-HCl 80°	6,18 n-HCl 50°
6	99,2	91,9	96,5	96,7
17	99,3	75,4	96,7	46,7
33	99,2	41,8	—	24,2
67	95,8	29,4	93,5	10,5

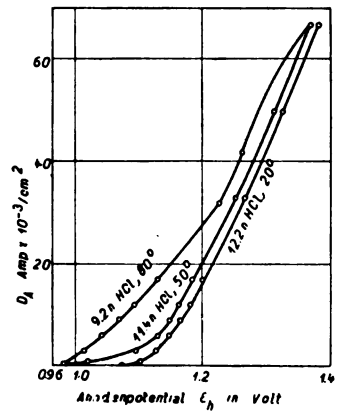


Fig. 3.

Es verläuft also die anodische Auflösung in starker Salzsäure bei 80° bis zu $D_A = 0{,}033$ A/cm² praktisch quantitativ, und erst bei höheren Stromdichten gesellt sich ihr die Chlorentwicklung bei. Bei 50° dagegen ist die Auflösung schon bei niederen Stromdichten von einer Chlorentwicklung begleitet. Dies ist auch der Fall bei der anodischen Polarisation in 6,18 n-Salzsäure bei 80 und 50°.

Bei der Fortsetzung der Versuche, die im Gange ist, wird sich herausstellen, ob auch hier ein Gleichgewicht zwischen metallischen, zwei- und vierwertigem Platin eine Rolle spielt.

Für die vorliegende Arbeit wurde von der Zweigniederlassung Pforzheim der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Feingold leihweise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

DISKUSSION.

Herr W. J. Müller-Wien hat bei Kupfer in konz. Salzsäure die gleichen Erscheinungen wie Herr Grube bei Gold bemerkt. In diesem Falle konnte die hohe Polarisation eindeutig durch eine Bedeckung der Anode mit CuCl erklärt werden.

Herr Schall-Leipzig: Nicht an blankem Platin als positiver Elektrode, wohl aber an fein zerteiltem Platin ist, soweit mir erinnerlich, schon vor langer Zeit durch anodische Auflösung in heißer Salzsäure eine Darstellung von Platinchlorwasserstoffsäure beschrieben worden.

Herr Friedrich Müller-Dresden-A.: 1. Versuche von Herrn Grube über das anodische Inlösunggehen sind insofern sehr interessant, als im Dresdner Institut im Anschluß an die Versuche über das anodische Inlösunggehen von Palladium auch Versuche mit Platin im Gange sind, die allerdings bisher noch nicht unter den gleichen Bedingungen wie bei Grube — d. h. Verwendung sehr konzentrierter heißer Salzsäure — ausgeführt worden sind. Zur Deutung unserer Ergebnisse am Palladium und Platin sind Löslichkeitsmessungen der im Sinne der Ansichten über Bedeckungspassivität als primär entstehend angenommenen Chloride im Gange. Dabei hat sich gezeigt, daß das Palladiumchlorür in den verwendeten Chlorionen enthaltenden Lösungen außerordentlich leicht, Platinchlorür aber außerordentlich schwer löslich ist. Möglicherweise ist das Platinchlorür in heißer hochkonzentrierter Salzsäure leichter löslich, wodurch die Versuche von Grube zu deuten wären.

Antwort des Vortragenden auf Müller-Dresden: Da das Platin anodisch vierwertig in Lösung geht, so spielt hierbei die von Herrn Müller erwähnte Schwerlöslichkeit des Platinchlorürs keine Rolle. Wahrscheinlich liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Goldelektrolyse derart, daß die anodische vierwertige Auflösung des Platins leichter erfolgt als die zweiwertige.

Digitized by Google

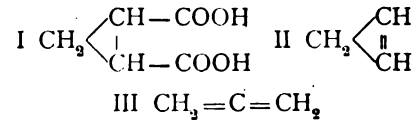
Herr Fr. Fichter-Basel:

NEUE VERSUCHE ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON SALZEN ORGANISCHER SÄUREN.

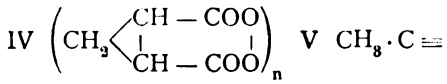
Die Kolbesche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese und die zugehörigen Reaktionen lassen sich bekanntlich nur mit den Salzen der aliphatischen Säuren richtig durchführen; es ist noch keine aromatische Säure bekannt geworden, deren Salze eine derartige Synthese in wäßriger Lösung zulassen würden.

Eine besondere Stellung nehmen die Säuren ein, die sich von hydrierten Kernen ableiten. Während Demjanoff und Mitarbeiter aus hexahydrobenzoesaurem Kalium nach der Hofer und Moestschen Reaktion Hexahydrophenol, und aus cyclobutancarbonsaurem Kalium in analoger Weise Cyclobutanol[1]) erhielten, beobachteten wir[2]) bei der Elektrolyse von cyclopropan-carbonsaurem Kalium, daß der Cyclopropanring aufgesprengt wird, indem an Stelle von Cyclopropanol der isomere Allylalkohol entsteht, der in Form des Allylesters der Cyclopropancarbonsäure gefaßt wurde.

Von allen Säuren des Cyclopropans wird die Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure I als die beständigste bezeichnet[3]). Diese Säure läßt sich mit der Bernsteinsäure vergleichen; wir erwarteten darum bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes die Bildung von Cyclopropen II, analog wie Succinat Äthylen liefert. Allein eine genaue Untersuchung der Elektrolyse[4]) ergab, daß an Stelle von Cyclopropen das isomere Allen III entsteht, das sich vor seinen Isomeren durch den relativ hohen Schmelzpunkt (0°) des Tetrabromadditionsproduktes auszeichnet. Es ist also wieder eine Umlagerung eingetreten, der Trimethylenring hat sich geöffnet.

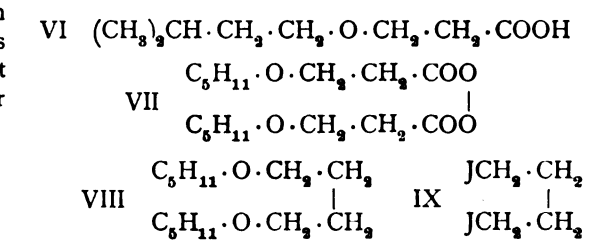


Um der Ursache der Unbeständigkeit des Cyclopropanringes an der Anode nachzuspüren, stellten wir das Peroxyd der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure IV dar und unterwarfen es der Explosion.



Die Produkte dieser Zersetzung enthielten ebenfalls kein Cyclopropen; aber auch das an seiner Stelle erwartete Allen war weiter zersplittert zu Äthylen, Acetylen, Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff. Die Temperatur im Augenblick der Explosion steigert sich eben so hoch, daß das Allen zerfällt, was wir durch direkte Versuche mit Allen in erhitzten Röhren nachmachen konnten; bei 500° lagert es sich zunächst um in Allylen V, aber von 600° aufwärts erleidet dieses eine völlige Aufspaltung, ganz analog wie bei der Explosion des Peroxyds.

Es liegt hier wieder ein Fall vor, wo die thermische Zersetzung des fertigen Peroxyds andere Ergebnisse liefert als seine ohne Explosion verlaufende Zersetzung an der Anode. Das ist stets zu befürchten, wenn heftig zerknallende Peroxyde vorliegen; man bekommt aus Di-acetyl-peroxyd bekanntlich bei der Explosion mehr Methan als Äthan. Doch ist es vor kurzem Oswald James Walker[1]) gelungen, durch Behandlung mit ultraviolettem Licht die Zersetzung des Di-acetyl-peroxyds so zu leiten, daß fast nur reines Äthan erhalten wird. Was dort durch Milderung der Zersetzungsbedingungen erreicht wurde, gelingt auch durch geeignete Vergrößerung des Molekulargewichts der Peroxyde[2]), wobei selbst ein etwas komplizierterer Bau der Molekel nicht stört. So fanden wir[3]), daß das Peroxyd VII der β-Isoamyloxypropionsäure VI in fast glatter Weise bei der Explosion den synthetischen Butan-diol-1,4-di-isoamyläther VIII liefert, den Hamonet als Elektrolysenprodukt aus den Salzen der β-Isoamyl-oxypropionsäure erhalten hat.



Der Butan-diol-1,4-di-isoamyläther wurde durch Umwandlung in das kristallisierte 1,4-Dijodbutan IX näher gekennzeichnet.

Wir kehren nochmals zur Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure zurück, um eine weitere Elektrosynthese damit zu besprechen, nämlich die mit Hilfe der sauren Ester nach A. C. Brown und J. Walker. Die genannten Forscher haben ja die von ihnen entdeckte Reaktion auch auf cyclische Säuren angewandt, indem aus dem sauren Ester der Allo-Camphersäure die Allo-camphotetsäure aufgebaut wurde. Obschon wir nur in der schonendsten Form arbeiteten, nämlich mit einer Lösung des Kaliumsalzes der Methylestersäure X in Methylalkohol, so wurde doch wieder der Cyclopropanring aufgesprengt; an Stelle des nach dem Schema

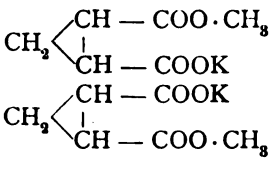
[1]) Ber. **40**, 2596 (1907).
[2]) Fr. Fichter und Hans Reeb, Helv. **6**, 450 (1923).
[3]) A. Koetz, Journ. prakt. Chem. [2] **75**, 433 (1907); E. Buchner, A. **284**, 212 (1895).
[4]) Mitarbeiter H. Spiegelberg.

[1]) Soc. **1928**, 2044.
[2]) z. B. mit Di-capronyl-peroxyd, Fr. Fichter und Robert Zumbrunn, Helv. **10**, 872 (1927).
[3]) Mitarbeiter Albert Schnider.

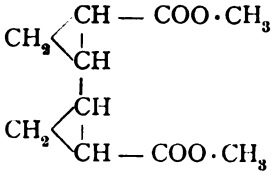
Digitized by Google

zu erwartenden Di-esters der Di-cyclopropan-dicarbonsäure XI bildet sich der Ester einer ungesättigten zweibasischen Säure, die Permanganat in alkalischer Lösung sofort entfärbt und die vielleicht mit der α, α'-Dimethylen-adipinsäure XII ($\Delta^{\alpha,\varepsilon}$-Hexadien-$\beta$, ε-dicarbonsäure) von J. L. Simonsen[1]) vom Smp. 180 bis 181° identisch ist.

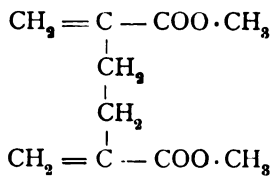
X



XI



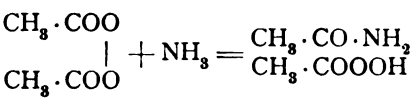
XII



Leider sind die Ausbeuten an elektrosynthetischen Produkten bei allen Elektrolysen mit der an sich schwer in großer Menge zu beschaffenden Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure stets nur klein, so daß die endgültige Entscheidung der Strukturformel dieser Säure noch aussteht; sie ist aber sicher keine hydrocyclische Verbindung.

Die Annahme der intermediären Bildung von Diacidyl-peroxyden und von Persäuren bei der Kolbeschen und bei der Hofer- und Moestschen Reaktion hat sich bei einer Reihe von experimentellen Nachprüfungen als brauchbar erwiesen. Erst kürzlich[2]) konnten wir zeigen, daß bei der Elektrolyse von Ammoniumacetat als Nebenprodukt Acetamid auftritt, und zwar durch Aminolyse des Di-acetyl-peroxyds nach XIII. Die Ausbeute an Acetamid vergrößert sich, wenn man die Platinrohranode tief kühlt,

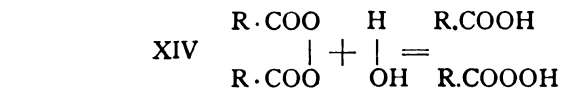
XIII



was bei der Bedeutung des Peroxyds als Zwischenprodukt selbstverständlich erscheint. Daß eine Ammoniumacetatlösung unter Umständen wie freies Ammoniak wirkt, ist eine Folge der Hydrolyse; eine ähnliche Beobachtung wurde früher veröffentlicht[3]), indem bei der Elektrooxydation des Kaffeins in essigsaurer Lösung das aus dem Kaffein abgespaltene Ammoniak trotz der Gegenwart überschüssiger Essigsäure das primär auftretende Tetramethyl-alloxantin (Amalinsäure) in tetramethyl-purpursaures Ammonium (Murexoid) umwandelt.

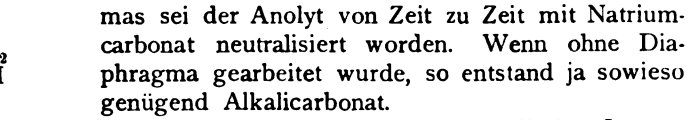
Die Peroxydhypothese bietet auch eine brauchbare Erklärung für das Verständnis der in alkalischer Lösung verlaufenden elektrochemischen Alkoholbildung nach Hofer und Moest. Es ist dazu zunächst die Bildung des betr. Di-acidyl-peroxyds nötig; derartige Peroxyde sind sehr verschieden beständig gegen Hydrolyse, die nach XIV unter Bildung von je einer Molekel Carbonsäure und einer Molekel Persäure verläuft,

XIV



und zwar besteht nach Boeseken und Gelissen[1]) ein enger Parallelismus zwischen der Hydratisierbarkeit des zugehörigen Säureanhydrids und der Hydrolysierbarkeit des Peroxyds. Die entstehende Persäure zerfällt unter der Wärmewirkung der Anode und gibt dabei nach XV neben Kohlendioxyd entweder einen Alkohol oder einen ungesättigten Kohlenwasserstoff

XV



Diese Anschauung erklärt das so verschiedene Verhalten der Essigsäure und ihrer nächsten Homologen in durchsichtiger Weise durch die mehr oder weniger leicht, unter Umständen schon in saurer Lösung eintretende Hydrolyse der Peroxyde. Will man die Reaktion absichtlich auf die Darstellung des Alkohols lenken, so muß selbstverständlich die Hydrolyse begünstigt werden, und das geschieht durch Hydroxylionen, am sichersten durch Zusatz von Alkalicarbonat oder Alkalibicarbonat. Die von Hofer und Moest[2]) vorgeschlagenen Chlorate und Perchlorate haben wohl eine untergeordnete Bedeutung im Vergleich mit der Rolle der Alkalinität der Lösung, die in jener grundlegenden Abhandlung nicht immer genau definiert worden ist; es heißt dort z. B., bei Anwendung eines Diaphragmas sei der Anolyt von Zeit zu Zeit mit Natriumcarbonat neutralisiert worden. Wenn ohne Diaphragma gearbeitet wurde, so entstand ja sowieso genügend Alkalicarbonat.

Wenn ein Acetat in carbonatalkalischer Lösung oxydiert wird, so bildet sich, wenn nur das Oxydationsmittel genügend stark ist, Diacetyl-peroxyd und darauf sofort Essigpersäure, die ihrerseits in Methylalkohol und Kohlendioxyd zerfällt. Als Oxydationsmittel kann an Platinanoden entwickelter Sauerstoff dienen. Fluorgas vermag ebenfalls Methylalkohol zu liefern, wenn man es in eine Mischung von Kaliumacetat und Kaliumcarbonat einleitet, doch besteht die Gefahr, daß das Fluor den ent-

[1]) Soc. **107**, 783 (1915).
[2]) Fr. Fichter und Werner Lindenmaier, Helv. **12**, 559 (1929).
[3]) Fr. Fichter und Walter Kern, Helv. **9**, 438 (1926).

[1]) Proc. Acad. Sci. Amsterdam **28**, 627 (1925).
[2]) A. **323**, 287 (1902).

Digitized by Google

standenen Methylalkohol sofort wieder zerstört; man erhält also, wie kürzlich mit E. Brunner[1]) gezeigt wurde, nur kleine Ausbeuten an Methylalkohol.

Der von Hofer und Moest vorgeschlagene Zusatz von Alkalisulfaten könnte bei der Elektrolyse möglicherweise durch intermediäre Bildung von Persulfat wirken. Dieser Gedanke veranlaßte uns[2]), die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Mischungen von fettsauren Salzen und Kaliumcarbonat zu untersuchen, nachdem schon früher M. A. Gordon[3]), ein Schüler Wilder Bancroft's, Natriumpersulfat mit essigsauren Lösungen von Natriumacetat erwärmt und so die Kolbesche Äthansynthese nachgeahmt hatte.

In der Tat gelingt es, in carbonatalkalischen Lösungen von Acetaten mit Persulfat Methylalkohol zu erhalten; besser noch ist die Ausbeute an Äthylalkohol aus Mischungen von Kaliumpropionat, Kaliumcarbonat und Kaliumpersulfat, während beim Kaliumbutyrat die Bildung von Propylen, beim Isovalerianat die Bildung von Isobutylen zur Hauptreaktion wird. Wir haben hier tatsächlich eine getreue Nachbildung der Hofer- und Moestschen Reaktion, wobei freilich die Ausbeuten nicht so günstig sind wie bei der Elektrolyse, und wobei auch noch eine Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen nebenherläuft, die der weiteren Aufklärung bedarf.

Die organische Elektrochemie, vor etwa 30 Jahren mit soviel Begeisterung begrüßt, ist nach manchem Mißerfolg hauptsächlich auf technischem Gebiet etwas ins Hintertreffen geraten; aber sie ist noch lange nicht völlig durchgearbeitet, wie vorstehende Mitteilungen zeigen mögen.

[1]) Helv. **12**, 573 (1929)
[2]) Mitarbeiter Heinrich Lapin.
[3]) Journ. physical. Chem. **18**, 56 (1914).

Herren E. Abel und J. Proisl-Wien:

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN STICKSTOFF-MONOXYD, -DIOXYD UND -TRIOXYD.

Die Geschichte des Stickstofftrioxydgases innerhalb der chemischen Literatur ist eine recht eigenartige. Seitdem Lunge[1] um die Mitte der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts in seiner ursprünglichen Theorie des Bleikammerprozesses der Molekülgattung N_2O_3 eine erhebliche Rolle zugewiesen hatte, ist die Frage nach der Existenz dieses Gases vielfach untersucht, nicht aber, wie es scheint, in quantitativer Hinsicht erledigt worden. Eine seinerzeit viel bemerkte, sich über zwei Dezennien erstreckende Diskussion zwischen Raschig[2]) einerseits, Lunge[3]) sowie Lunge und Berl[4]) andererseits, mochten — in Übereinstimmung mit frühen Untersuchungen von Ramsay[5]) — in der Ansicht bestärken, daß dem N_2O_3-Gas innerhalb nitroser Gase kaum merkliche Existenz zukomme. Mit gleicher Auffassung sind die wohlbekannten Erörterungen[1]) verträglich, die das Verhalten dieser Gase insbesondere gegen Alkalilösungen zum Gegenstand hatten, und die sich vornehmlich an die Namen Le Blanc[2]) und Foerster[3]) knüpfen. Zu diesen vielfältigen qualitativen Überlegungen[4]) gesellen sich seltsamerweise nur ganz spärliche quantitative Aussagen. Einzelne beziehen sich nicht auf thermodynamische Gleichgewichtszustände, schalten also in diesem Zusammenhange aus; hierher gehören offenbar die — immer noch nicht ganz geklärten — Dichteuntersuchungen englischer Forscher[5]) an hochgetrockneten Dämpfen flüssigen

[1]) G. Lunge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 1229 (1878); **12**, 357 (1879); Dinglers polytechn. Journ. **233**, 63 (1879); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 488, 495 (1882); **18**, 1376, 1384 (1885); **21**, 67 (1888).

[2]) F. Raschig, Lieb. Annalen **248**, 123 (1888); Ztschr. angew. Chem. **17**, 1398, 1777 (1904); **18**, 1281 (1905); **19**, 807 (1906); **20**, 694, 1809 (1907); vgl. aus neuester Zeit F. Raschig und W. Prahl, Ztschr. angew. Chem. **42**, 253 (1929).

[3]) G. Lunge und G. Porschnew, Ztschr. angew. Chem. **7**, 209 (1894); G. Lunge, Ztschr. angew. Chem. **17**, 1659 (1904); **18**, 60 (1905); vgl. auch **19**, 1931 (1906) gegenüber M. Neumann, Ztschr. angew. Chem. **19**, 1702 (1906).

[4]) G. Lunge und E. Berl, Ztschr. angew. Chem. **19**, 807, 857, 881 (1906); **20**, 1713, 2074 (1907); vgl. auch Chem.-Ztg. **28**, 1243 (1904).

[5]) W. Ramsay und J. T. Cundall, Journ. Chem. Soc. London **47**, 187 (1885); vgl. Chem. News **70**, 187 1894).

[1]) Vgl. insbesondere auch G. Lunge und E. Berl, Ztschr. angew. Chem. **19**, 857 (1906).

[2]) M. L. Blanc, Ztschr. Elektrochem. **12**, 541 (1906).

[3]) F. Foerster und J. Blich, Ztschr. angew. Chem. **23**, 2017 (1910); siehe auch F. Foerster und M. Koch, Ztschr. angew. Chem. **21**, 2161, 2209 (1908); ferner M. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. **24**, 183 (1918); H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 1776 (1921); vgl. auch A. Sanfourche, Compt. rend. **172**, 157 (1921); **175**, 469 (1923); E. Briner, S. Niewiazski und J. Wiswald, Journ. de Chim. Phys. **19**, 290 (1922); Helv. Chim. Acta **5**, 432 (1922).

[4]) Der Vollständigkeit halber sei noch angeführt: L. Francesconi und N. Siacca, Gaz. chim. ital. **34**, I 447 (1904); G. Klinger, Ztschr. angew. Chem. **27**, 17 (1914); P. Jolibois und A. Sanfourche, Compt. rend. **168**, 235 (1919); A. Sanfourche, Compt. rend. **168**, 307, 401 (1919); E. Briner und G. Malet, Journ. de Chim. Phys. **20**, 173 (1923); M. Latshaw und W. A. Patrick, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 1201 (1925); R. L. Hasche und W. A. Patrick, Journ. Am. Chem. Soc. **47**, 1207 (1925).

[5]) H. B. Baker und M. Baker, Proc. Chem. Soc. **23**, 239 (1907); Journ. Chem. Soc. London **9**, 1862 (1907); vgl. auch **101**, 2339 (1912); B. M. Jones, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2310 (1914).

Digitized by Google

Trioxyds. Zwar hatte, nach vorausgegangenen mehr qualitativen Versuchen von Dixon[1]), Wourtzel[2]) in einer vereinzelten, im Hinblick auf die einfachen apparaturlichen Mittel erstaunlich zutreffenden Bestimmung die Zugänglichkeit des Trioxydgleichgewichts aufzuzeigen vermocht — seine Lage scheint trotzdem recht allgemein als eine überaus extreme zu gelten; gasförmiges N_2O_3 stelle, um mit den Worten eines so hervorragenden Kenners, wie Herr Wieland[3]) es ist, zu sprechen, ein völlig dissoziiertes Gemisch von NO und NO_2 dar, ein Gleichgewicht, in dem der Anteil der vereinigten Radikale innerhalb der Fehlergrenze der Gleichgewichtsbestimmung falle.

Bei dieser Sachlage, wohl auch in Hinblick auf die Rolle, die — insbesondere nach Arbeiten aus letzter Zeit — der Molekülgattung N_2O_3 als Zwischenkörper bei bemerkenswerten Zerfallreaktionen von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zugeschrieben wird, schien uns eine umfängliche Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Stickstoff-Monoxyd, -Dioxyd und -Trioxyd am Platze; über ihre wesentlichen Ergebnisse soll hier kurz berichtet werden; die ausführliche Mitteilung wird demnächst in der Ztschr. f. physikal. Chem. erscheinen.

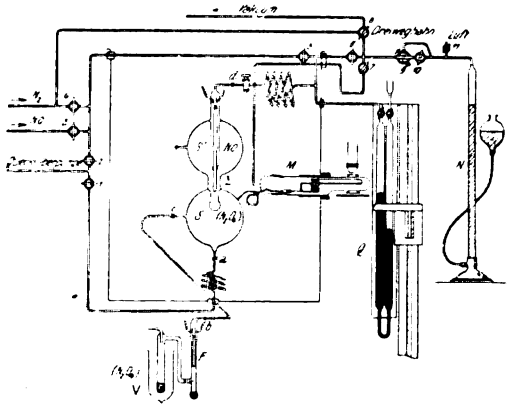


Fig. 1.

Das eingeschlagene Verfahren bestand prinzipiell in der Ermittlung des Gleichgewichtsdruckes einer Gasmischung, hergestellt durch Vereinigung bekannter Volumnia Stickstofftetroxyds und Stickstoffmonoxyds bekannter Einzeldrucke, wobei behufs Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse der Tetroxydkomponente die von Bodenstein[4]) gemessenen Dissoziationskonstanten zugrunde gelegt wurden. Da sich in dem sich einstellenden Drucke zwei gegenläufige Wirkungen überlagern, Druckvermehrung infolge der durch die Verdünnung mit NO gesteigerten Dissoziation von N_2O_4 und Druckverminderung infolge N_2O_3-Bildung, so konnten die Ergebnisse nur dann Sicherheit verbürgen, wenn sie mit möglichster Genauigkeit durchgeführt waren; eine solche wurde denn auch angestrebt.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung in schematischer Darstellung. Reaktionsgefäß ist das doppelkugelige Aggregat *SS'*, dessen beide Hälften nach Evakuierung, Trocknung, Füllung und Einzeldruckmessung durch Zertrümmerung des trennenden Kölbchens bei Σ in Verbindung gebracht werden konnten; der Bruch wurde durch elektrisch ausgelösten Fall eines geeignet angebrachten Glasstabes bewerkstelligt. Mit Hilfe einer ähnlichen Vorrichtung gelangte das Tetroxyd unter Vermeidung jeglicher Hähne nach *S* aus dem in einer Kältemischung befindlichen Vorratsgefäß *V*. Zur Druckmessung an NO in *S'* diente das Quecksilbermanometer *Q*, zur Druckmessung an N_2O_4 in *S* und am Reaktionsgemisch in *SS'* das Quarzmanometer *M* (nach Bodenstein[1])), geschaltet als Nullinstrument, wobei der seinen Ausschlag kompensierende Druck im Manometermantel gleichfalls mit Hilfe des Quecksilbermanometers *Q* bestimmt wurde; selbstverständlich mußte auf möglichst genaue Einstellung dieses Kompensationsdruckes — sie geschah im Wege der Vorrichtung *N* im Vereine mit einem geeigneten Hahnsystem — besondere Sorgfalt verwendet werden. Unter Berücksichtigung aller Korrekturen dürfte die Genauigkeit der Endmessungen auf einige Hundertstel mm Hg ($\leqq$ 0,05 mm) zu veranschlagen sein.

Zur Sicherstellung der Ergebnisse war eine Reihe von Kontrollmaßnahmen erforderlich. Die Kontrolle der gesamten Versuchsanordnung geschah an Hand des Zusammenhalts zwischen berechneter und gefundener Temperaturabhängigkeit des Gesamtdruckes P vorgegebener Mengen Tetroxyds konstanten Volumens, wobei der Berechnung die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante (K) und Temperatur zugrunde gelegt wurde, wie sie Bodenstein[2]) für verdünntes Gas mit hoher Genauigkeit aufgestellt hat; Fig. 2, die den Temperaturverlauf von P nach Experiment und Rechnung wiedergibt, zeigt die sehr befriedigende Übereinstimmung.

In Hinblick auf die aus der N_2O_3-Literatur bekannt gewordene Möglichkeit verzögerter Gleichgewichtseinstellung im Falle weitgehender Trocknung[3]) gewährleistete die strenge Reproduzierbarkeit der Messungen an Ausgangsstoffen verschiedener Herkunft die Ausschaltung derartiger Erscheinungen;

[1]) H. B. Dixon und J. D. Peterkin, Proc. Chim. Soc. **15**, 115 (1899); Journ. Chem. Soc. London **75**, 613 (1899).
[2]) E. Wourtzel, Compt. rend. **170**, 229 (1920).
[3]) Loc. cit.
[4]) M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 68 1922).

[1]) M. Bodenstein und M. Katayama, Ztschr. Elektrochem. **15**, 244 (1909); Ztschr. physikal. Chem. **69**, 26 (1909); M. Bodenstein, Ztschr. Elektrochem. **19** 836 (1913).
[2]) Loc. cit.
[3]) Siehe Anm. [5]), S. 712 rechts.

Digitized by Google

im Bereich unserer Versuche konnten wir einen solchen Einfluß nicht feststellen.

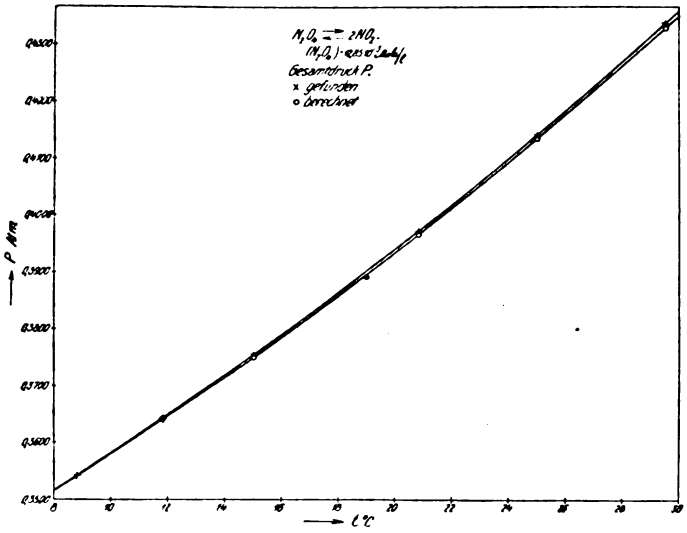


Fig. 2.

Sehr wesentlich war, zu einer Abschätzung des Betrages zu gelangen, mit dem Abweichungen von den Gasgesetzen in unsere Beobachtungen eingehen, mit dem solche also an den beobachteten, auf Rechnung von Trioxyd gesetzten Effekten beteiligt sein könnten; auf dem Wege von Vergleichsmessungen unter Ersatz des Stickoxyds durch Stickstoff zeigte sich, daß selbst unter ungünstigen Verhältnissen diese letzteren Effekte die ersteren um mindestens eine Größenordnung übertreffen.

Das von uns untersuchte Temperaturintervall lag zwischen 8^0 und 35^0 C. Tabelle 1 gibt für eine herausgegriffene Versuchsreihe

$(N_2O_4) = 2{,}36 \cdot 10^{-3}$, $NO = 37{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mole/l [1])

und für die beiden Grenztemperaturen die Ergebnisse wieder. Kol. 2 enthält den Gesamtdruck *II*,

Tabelle 1.

Gleichgewicht: $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$

$$\Gamma = \frac{\pi_{N_2O_3}}{\pi_{NO} \cdot \pi_{NO_2}}; \qquad \Gamma' = \Gamma^2 \cdot K = \frac{\pi^2_{N_2O_3}}{\pi^2_{NO} \cdot \pi_{N_2O_4}}$$

$(N_2O_4) = 2{,}36 \cdot 10^{-3}$; $NO = 37{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mole/l

t°	$II^{ber.}_{N_2O_3=0}$ at	$II^{gef.}$ at	Γ	Γ'
8,13	0,93276	0,90810	1,788	0,1174
34,8	1,03980	1,02190	0,388	0,0455

wie er sich einstellen würde, wenn kein N_2O_3 sich bildete, Kol. 3 den tatsächlich gefundenen Gesamtdruck. Die beiden letzten Kolonnen enthalten die gesuchte Gleichgewichtskonstante der Bildung von Stickstofftrioxyd aus den beiden Komponenten NO und NO_2 (Γ), bzw. NO und N_2O_4 (Γ'). Von den jeweiligen Versuchsbedingungen erwies sich diese „Konstante" als nicht ganz unabhängig; wir werden nicht fehlgehen, ihren (schwachen) Gang im wesentlichen mit der Variation des (analytischen) Tetroxydgehalts in Zusammenhalt zu bringen (Fig. 3) und die eigentliche thermodynamische Gleichgewichtskonstante (Γ_0 bzw. Γ_0') durch Extrapolation auf $(N_2O_4) = 0$ zu ermitteln. In Fig. 3 sind auch die beiden Parallelbestimmungen Wourtzels[1]) eingetragen; man erkennt, daß insbesondere der eine der beiden Werte, obwohl doch mehr vorläufiger Natur, sich unseren Messungen vorzüglich einfügt. Solcher Art gelangt man für das untersuchte Temperaturgebiet zwischen 8^0 und 35^0 C zu den Gleichgewichtskonstanten, bezogen auf NO_2 bzw. N_2O_4, wie sie in Tabelle 2 verzeichnet sind, und aus diesen nach der van 't Hoffschen Beziehung zu den (mittleren) Wärmetönungen der Reaktionen

$$NO + NO_2 = N_2O_3 + 9600 \text{ cal}$$
$$2\,NO + N_2O_4 = 2\,N_2O_3 + 5600 \text{ cal}.$$

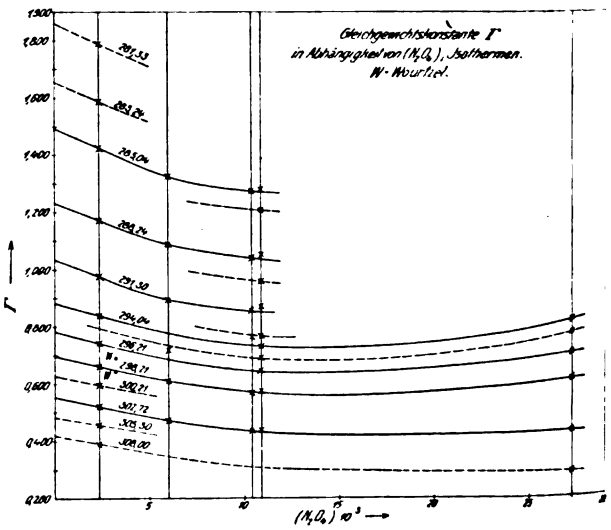


Fig. 3.

Tabelle 2.

$NO + NO_2 = N_2O_3 + Q$; thermodyn. Gleichgew.-Konst. Γ_0
$2\,NO + N_2O_4 = 2\,N_2O_3 + Q'$; „ „ „ Γ_0'

t°	Γ_0	Γ_0'	Q cal	Q' cal
8,13	1,856	0,1285	9600	5600
34,8	0,419	0,0531		

Nicht ohne Interesse ist es nun, auf Grund der gewonnenen Daten die Dissoziationsverhältnisse in nitrosen Gasen der stöchiometrischen Zusammen-

[1]) Runde Klammerung bedeutet den analytischen Gehalt.

[1]) Loc. cit.

Digitized by Google

Tabelle 3.
Existenzgebiet von N_2O_3 im stöchiometrischen Gasgemenge.

P	% N_2O_3 undiss.			
at	0° C	25° C	50° C	100° C
0,01	1,2	0,35	0,1	(0,03)
0,05	3,6	1,40	0,5	0,10
0,1	5,5	2,4	0,9	0,15
0,2	8,0	4,0	1,7	0,25
0,4	11,3	6,3	3,0	0,50
0,8	15,6	9,3	5,0	1,0
1		10,5	5,8	1,2
1,5		13,0	7,6	1,8
2		15,0	9,1	2,4
2,5		16,5	10,4	2,9
4			13,5	4,3
6			16,5	5,9
8			19,0	7,3
10				8,6
20				13,5
30				16,9
40				20,0
50				21,9

setzung N_2O_3 zu überblicken, die in der Literatur so vielfach erörtert worden sind. Tabelle 3 vereinigt die bezüglichen Daten für den Temperaturbereich zwischen 0° und 100° C und für Drucke, wie sie etwa mit den Dampfdrucken der am leichtest kondensierbaren Komponente NO_2 vereinbar sind; hierbei wurde freilich durchweg idealer Gascharakter vorausgesetzt. Man erkennt, daß das Existenzgebiet von Stickstofftrioxydgas denn doch weit umfänglicher ist, als man wohl bisher stillschweigend angenommen hatte. N_2O_3 ist selbst unter normalen Bedingungen durchaus faßbar. Unter einer Atmosphäre wäre bei 0° über 16% und sind bei 25° rund 10%, bei 50° rund 6% und bei 100° immer noch über 1% undissoziiertes Trioxyd vorhanden. Daß sich bei solchem Gehalte derartige Gase, z. B. gegenüber Alkali, wie reines Trioxyd verhalten, ist bei der Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung nun doppelt verständlich; aber auch für die Bedingungen des Bleikammerprozesses läßt sich nun der Gehalt an diesem Zwischenkörper berechnen, und hierdurch dürfte eine Lücke geschlossen sein, die bei der Lektüre der Diskussionen aus der klassischen Zeit der Klärung dieses Prozesses bisweilen störend empfunden worden sein mag.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

DISKUSSION.

Herr Schumacher-Berlin: 1. Mit Hilfe der Bildungswärme von N_2O_3 aus NO und NO_2 ist es nunmehr möglich, die Zerfallswärme von N_2O_5 in $N_2O_3 + O_2$ zu berechnen. Setzt man für die Bildungswärme von NO_2 — 3,8 cal für die von NO — 21,6 cal und für die von N_2O_5 — 1,2 cal, immer bezogen auf die Bildung aus den Elementen, so erhält man für den N_2O_5 Zerfall: $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ — 17,000 cal. Die Zerfallswärme ist also erheblich kleiner als die Aktivierungswärme des monomolekularen N_2O_5 Zerfalls, die bekanntlich 24.700 cal beträgt.

2. Eine reine technische Bemerkung. Beim Arbeiten mit NO und NO_2, die ja nicht mit gefetteten Hähnen in Berührung kommen dürfen, haben sich die Metallventile nach Bodenstein oder Simon gut bewährt. Die Apparaturen vereinfachen sich dann erheblich, da keine Zerschlageventile mehr benötigt werden.

Antwort des Vortragenden (E. Abel-Wien): Es freut mich, daß die Ergebnisse unserer Arbeit nun auch in der von Ihnen aufgezeigten Richtung weiter zu führen vermögen.

Was die zweite Bemerkung des Herrn Kollegen Schumacher betrifft, so hätten Metallventile, wie sie im Bodensteinschen Institute zur Anwendung kommen, selbstverständlich auch für unsere Zwecke vorteilhafte Dienste geleistet, zur Zeit aber, als unsere Versuche einsetzten, lagen, soweit ich mich erinnere, noch nicht hinreichende Erfahrungen mit ihnen vor; im übrigen hat sich auch die von uns eingeschlagene Methode, gefettete Hähne zu vermeiden, recht gut bewährt, ohne besondere experimentelle Schwierigkeiten zu bieten.

Herr J. Brode frägt an, ob das nun ermittelte Gleichgewicht zwischen NO, NO_2 und N_2O_3 vielleicht den negativen Temperaturkoeffizienten der Oxydationsgeschwindigkeit von Stickoxyd durch Sauerstoff zu erklären vermöchte.

Herr E. Abel-Wien: Nein, das ist nicht der Fall. Der negative Temperaturkoeffizient kann nach wie vor nicht auf Rechnung eines vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen den in Rede stehenden Stickstoffoxyden gesetzt werden.

Herr Schumacher-Berlin: Zur Frage von Brode: Der „negative" Temperaturkoeffizient der NO_2-Bildung aus $NO + O_2$ läßt sich sicher nicht durch die Einwirkung von N_2O_3 erklären. Bodenstein hat in seiner bekannten Arbeit über die Reaktion $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ bereits eine Deutung vorgeschlagen, nach der der „negative" Temperaturkoeffizient dadurch bedingt ist, daß infolge der mit steigender Temperatur abnehmenden Verweilzeit zweier Moleküle aneinander die Anzahl der erfolgreichen Dreierstöße, das ist die NO_2-Ausbeute, sinkt. Nach J. A. Christiansen kommt man trotz allem nicht mit dieser Erklärung aus, da infolge der mit der Temperatur stärker anwachsenden Stoßzahl der Temperaturkoeffizient größer als 1 bleiben müßte.

Will man keine rein physikalische Deutung zulassen, so bleibt als Erklärung lediglich die Koppelung zweier bimolekularen Reaktionen übrig, von denen die eine zu einem mit steigender Temp. sich nach der für die Reaktion ungünstigen Seite hin verschiebenden Gleichgewicht führt. Trautz hat eine derartige Deutung bereits vorgeschlagen. Als Zwischenprodukt kommt jedoch das NO_3, wie Herr Sprenger und ich gezeigt haben, nicht in Frage; ebenfalls kann man eine Verbindung N_2O_2 schlecht annehmen, da das gut untersuchte NO-Spektrum keine Anzeichen hierfür liefert. Man müßte sehr lockere Verbb. von der Form $NO{=}O_2$ bzw. $NO{=}NO$ annehmen, die in sehr kleinen, aber von der Temperatur abhängigen Konz. vorkommen müßten. Bei geeigneter Annahme der Aktivierungswärme der Folgereaktion, die zur NO_2-Bildung führt, könnte man so zu einem Temperaturkoeffizienten kleiner als 1 gelangen. Die sehr nahe bei 1 liegenden Temperaturkoeffizienten der Reaktionen $2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl$ und $2\,NO + Br_2 \rightarrow 2\,NOBr$, die ebenfalls nach der 3. Ordnung verlaufen, ließen sich auf analoge Weise deuten.

Herr H. Biltz-Hannover fragt an, ob das Gleichgewicht zwischen NO, NO_2 und N_2O_3, das nach den Ausführungen des Vortragenden nun nicht so extrem gelegen ist, als vermutet worden war, nicht auch auf spektroskopischem Wege ermittelt werden könnte.

Herr E. Abel-Wien: Derartige Versuche sind bei uns im Gange.

Digitized by Google

Herr Ernst Jänecke-Heidelberg:

ÜBER DAS SYSTEM H_2O, CO_2 UND NH_3.

1. Das System, bezogen auf die Gemische von C, H, O und N, stellt damit einen Teil der Systeme dar, die sich aus diesen vier Elementen aufbauen lassen. Alle Gemische, die sich aus diesen herstellen lassen, sowie alle Verbindungen aus diesen Bestandteilen sind enthalten in einem Tetraeder mit diesen vier Elementen als Eckpunkten. Das Tetraeder enthält 4 Seitenflächen, auf denen liegen in bestimmten Punkten der Kanten dieses Tetraeders. Die Fig. 1 zeigt in perspektivischer Darstellung, wo auf den Kanten diese drei Verbindungen sich befinden, wenn die Darstellung nach Atom-Prozenten erfolgt. Es ergibt sich dadurch für die Gemische, die sich aus diesen drei Verbindungen aufbauen, eine Ebene, die eine vierte Kante durchschneidet. Der Schnittpunkt, der auf der Kante C—N liegt, hat die Zusammensetzung C_3N_4. Diese Formel entspricht der Verbindung Carbonitrid $N(CN)_3$, die aber als solche nicht bekannt ist.

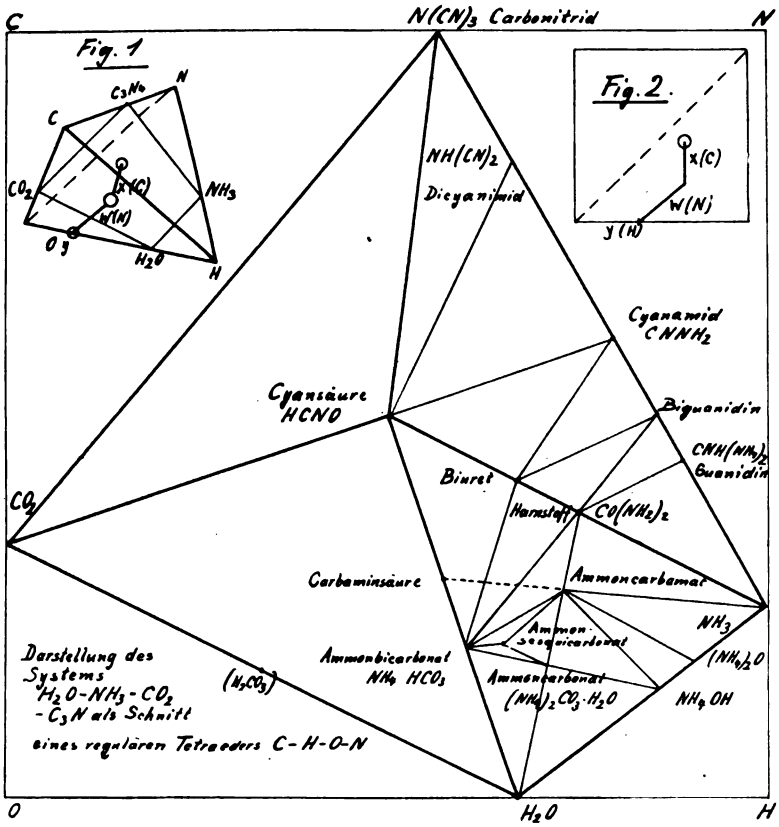


Fig. 3.

Das System, aufgebaut aus CO_2, NH_3, H_2O, enthält auch noch andere Verbindungen, die aus Kohlensäure und Ammoniak, vermindert um H_2O, entstanden, gedacht werden können. Um einen Gesamtüberblick zu bekommen, ist die Darstellung des regulären Tetraeders in den Fig. 2 und 3 derart gegeben, daß als Projektion ein Quadrat erscheint. In den Ecken des Quadrates stehen die vier Elemente O, H, N und C. Durch die beiden Diagonalen wird das Quadrat derart zerlegt, daß die vier Seitenflächen des Tetraeders sich als vier rechteckige Dreiecke mit den Endpunkten des Quadrats als zugehörige Eckpunkte abbilden. Es läßt sich vorstellen, daß das Tetraeder in dieser Art von oben so erblickt wird, daß die beiden Dreiecke mit der Kante N—O sichtbar sind, während die beiden anderen Dreiecke mit der Kante C—H durch das Tetraeder verdeckt werden.

Werden die vier Verbindungen CO_2, H_2O, NH_3 und C_3N_4 auf die Kanten dieses Quadrates ihrer Zusammensetzung entsprechend eingetragen, wenn in Atom-Prozente gerechnet wird, so läßt sich die Schnittfigur des Tetraeders Fig. 3 als unregelmäßiges Viereck mit diesen Eckpunkten darstellen. Dieses Viereck enthält also jetzt alle Gemische und Verbindungen, die aus CO_2 und NH_3 durch Vermehrung oder Verminderung von Wasser entstanden gedacht werden können.

Zur Auffindung einer bestimmten Verbindung ist es notwendig, die Formel derselben CxHyOzNw so umzurechnen, daß $x + y + z + w = 100$ ist. Um den Punkt aufzufinden, der dieser Zusammensetzung entspricht, muß alsdann der Kurvenzug y—w—x gezogen werden. Die Fig. 1 und 2 zeigen, welche Richtung y, w und x haben und welchen Kanten sie parallel laufen. Ihre Länge ist so groß, daß ihre Summe gleich der Tetraederkante ist, die gleich 100 gesetzt wird. Wenn die

Gemische und Verbindungen enthalten sind, die sich aus den drei in den Eckpunkten liegenden Elementen aufbauen. Im Innern des Tetraeders befinden sich solche, die alle vier Elemente enthalten. Jede Verbindung und jedes Gemisch wird durch einen bestimmten Punkt dargestellt, der, je nachdem man sich auf Molekül- oder Gewichtsprozente bezieht, an verschiedenen Stellen liegt. Die Darstellung ist zunächst im großen ganzen nur eine mathematische Beziehung, doch ergeben sich auch Zusammenhänge chemischer Art. Das Tetraeder umfaßt somit den größten Teil organischer Verbindungen, nämlich alle die, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Bestimmte Verbindungsgruppen liegen auf bestimmten Graden. Ein und derselbe Punkt kann aber auch verschiedenen Verbindungen zugehören.

Die drei Verbindungen CO_2, H_2O und NH_3

Digitized by Google

verschiedenen Verbindungen, die in einem System vorkommen, auf diese Weise in die Fig. 3 eingetragen werden, so ergeben sich die in der Figur gezeichneten Punkte. Sie sind miteinander derart verbunden, daß bestimmte Dreiecke entstehen, die angeben sollen, in welcher Art die Gleichgewichte vorhanden sind. Für den nicht untersuchten Teil liegt ihre Lage nicht ganz fest. Von diesem ganzen Gebiet ist bisher nur der Teil untersucht worden, der als Eckpunkt die Verbindung H_2O, NH_3 Ammoncarbamat ($NH_4CO_2NH_2$) und Ammonbicarbonat (NH_4HCO_3) enthält. Die für dieses Viereck gefundenen Gleichgewichte, je drei Verbindungen, sind durch Zerlegung der Figur vermerkt worden.

Es soll noch erwähnt werden, daß durch dieses Viereck das Tetraeder in zwei verschiedene körperliche Gebilde zerlegt wird, die beide das Viereck als Basis enthalten und eine gegenüberliegende Kante C—H oder N—O des Tetraeders. Diese beiden keilförmigen Gebilde werden getrennt von der angegebenen Fläche. In dem Gebiet, das die Grenzkante C—H enthält, liegen die Verbindungen, die ausgesprochen organisch-chemischer Natur sind. In dem anderen keilförmigen Körper sind solche enthalten, die im allgemeinen nicht ohne weiteres als organische Verbindungen anzusprechen sind.

Das System: Wasser, Ammoniak, Ammoncarbamat, Ammonbicarbonat.

Die Untersuchung dieses Systems, die größtenteils bereits vor einigen Jahren erfolgte[1]), ergibt ein vollständiges Bild dieses ganzen Systems. Für die Darstellung der Versuchsergebnisse wurde nicht die vorher gegebene Figur herangezogen, da diese nur den Zusammenhang des ganzen Systems zeigen sollte, sondern es wurde eine Darstellung nach Gewichtsprozenten gewählt mit Kohlensäure als Ordinate und Ammoniak als Abszisse. Für die in Betracht kommenden Verbindungen ergibt sich alsdann die Darstellung in Fig. 4. Diese enthält in dem Viereck „H_2O—NH_3—Carbamat—Bicarbonat" das untersuchte System. Angegeben sind aber noch einige Verbindungen, die sich auf den wasserarmen Teil beziehen und an den in der Figur gezeichneten Punkten liegen. Diese Figur enthält in Gewichtsprozenten (CO_2—NH_3) dasselbe wie der betreffende Teil des Vierecks in der Fig. 3. Oberhalb der Geraden CO_2—NH_3 liegen die hieraus unter Wasserentziehung entstehenden Gemische und Verbindungen. Um in diesem Falle die darstellenden Punkte zu finden, muß berechnet werden, wieviel CO_2 und NH_3 aus 100 g des Gemisches oder der Verbindung entstehen können. Diese beiden Zahlenwerte für CO_2 und NH_3 sind alsdann als Prozentzahlen einzutragen, obwohl ihre Summe größer als 100 ist. Es ist besonders wichtig, zu vermerken, daß nicht etwa wegen dieser Rechnungsart das System, das durch das Viereck dargestellt wird, durch eine Gerade CO_2—NH_3 in zwei unabhängige Systeme zerlegt wird.

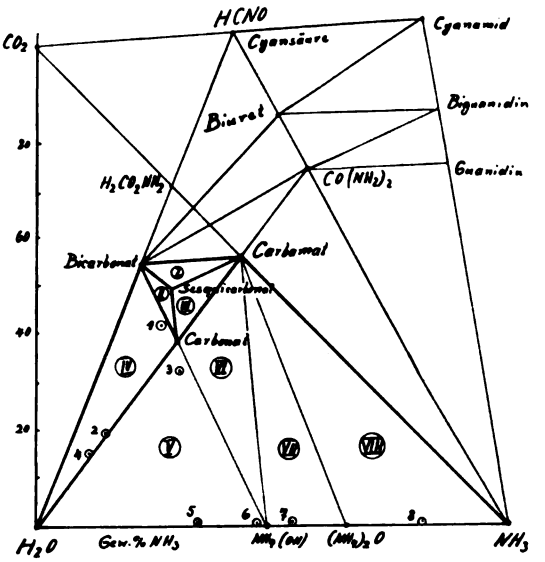


Fig. 4.

Die Systeme Bicarbonat—Carbamat und Carbamat—Ammoniak gehören gleichzeitig als Grenzsysteme zu den in der Figur darüber- und den darunterliegenden Systeme.

Die vier Grenzsysteme.

Das unregelmäßige Viereck der Fig. 4 umfaßt vier Grenzsysteme: Wasser—Ammoniak, Ammoniak—Carbamat, Carbamat—Bicarbonat und Wasser—Bicarbonat. Diese sind zunächst zu betrachten.

Das System H_2O—NH_3.

Dieses System ist genau untersucht worden. Es umfaßt zwei Verbindungen der Formel: NH_4OH und $(NH_4)_2O$, die beide einen kongruenten Schmelzpunkt besitzen. Dadurch ergeben sich drei Eutektika. Die Lage und Temperaturen der Verbindungen und Eutektika sind bekannt.

Das System Ammonbicarbonat—Wasser.

Über dieses System ist früher[1]) ausführlich berichtet. Es enthält eine kontinuierliche Löslichkeitskurve, die sich von dem kryohydratischen Punkte bei $-3{,}9^0$ bis zum Schmelzpunkte des Bicarbonates bei 108^0 erstreckt. Die Bestimmung der Sättigungspunkte erfolgte in geschlossenen Gefäßen. In derselben Art wurde auch das ganze System H_2O—CO_2—NH_3 untersucht.

Das System Ammonbicarbonat—Ammoncarbamat.

Bei der Untersuchung dieses Systems wurden entsprechende Gemische in kleinen Röhrchen in der für das System Bicarbonat—Wasser angegebenen

[1]) Im Forschungslaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Oppau.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 332 (1929).

Digitized by Google

Weise erwärmt und beobachtet, wann ein Schmelzen eintrat. Es zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Carbamats durch Ammonbicarbonat erniedrigt wird und daß sich ein Eutektikum ergibt, das jedenfalls in seiner Zusammensetzung nicht weit von dem Ammonbicarbonat entfernt liegt. Der untere Teil der Fig. 5 zeigt dieses System, wie es sich aus den in

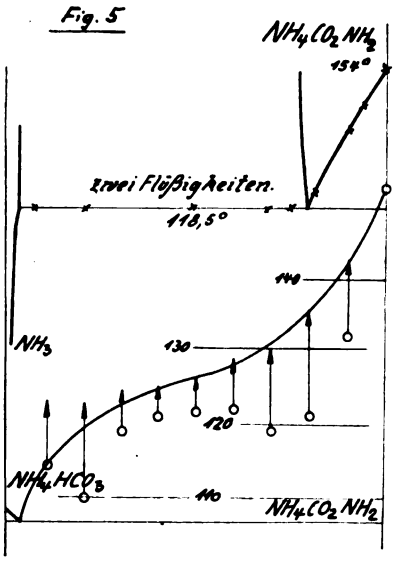


Tabelle 1 angegebenen Schmelzversuchen mit großer Wahrscheinlichkeit ergibt. Werden die Gemische zu langsam erhitzt, findet Zersetzung statt unter Erniedrigung der Schmelzpunkte.

Tabelle 1.

Ammonbicarbonat — Ammoncarbamat.

	Gewichtsprozente $NH_4CO_2NH_2$	Schmelzintervall
23	10	115 — 123
24	20	110 — 123
25	30	119 — 124
26	40	124
27	50	121 — 125
28	60	122 — 126
29	70	118 — 130
30	80	122 — 135
31	90	132 — 142

Das Grenzsystem Ammoncarbamat—Ammoniak.

Bei den ammoniakreichen Gemischen mußte noch eine andere Methode angewandt werden, als es bisher angegeben wurde, da es natürlich nicht ohne weiteres möglich ist, den Gemischen flüssiges Ammoniak bei Atmosphärendruck zuzufügen. Die Versuche mit den ammoniakreichen Gemischen wurden deswegen so ausgeführt, daß in die kleinen Röhrchen, die nachher zur Bestimmung der Temperaturen der vollständigen Auflösung benutzt wurden, Ammoniak bei der Temperatur der festen Kohlensäure hinein destilliert wurde. Die Röhrchen wurden abgeschmolzen, während sie sich noch in einem Kältebad befanden, die zugeführte NH_3-Menge alsdann durch Wägung bestimmt. Sie konnten nachher mit entsprechender Vorsicht dazu benutzt werden, die Löslichkeitspunkte festzulegen. Auf diese Weise wurde das Gebiet untersucht, das in der graphischen Darstellung aus dem Dreieck mit den Verbindungen NH_3, NH_4OH und $NH_4CO_2NH_2$ als Eckpunkte gebildet wird. Die experimentelle Untersuchung führte größtenteils Herr Dr. Rahlfs, teilweise Herr Dr. Hoffmann durch. Sie führte zu einem sehr überraschenden Resultate, nämlich dem, daß in einem gewissen Umfange Gleichgewichte zwischen zwei Flüssigkeiten auftreten. Es mag hier erwähnt sein, daß das Auftreten dieser beiden Flüssigkeiten, ehe sie gefunden wurden, durch die eigentümliche Lage der Temperaturpunkte vorausgesagt wurde. Das System Ammoniak-Carbamat bildet oberhalb einer gewissen Temperatur zwei miteinander im Gleichgewichte befindliche Flüssigkeiten. Die Löslichkeit des Carbamats in flüssigem Ammoniak ist sehr gering entgegen den Angaben in der Literatur, wonach eine beträchtliche Löslichkeit des Carbamats in Ammoniak vorhanden sein soll. Noch bei 60° sind schätzungsweise höchstens 0,1% Carbamat im Ammoniak gelöst. Die wichtigste Temperatur des Systems ist deswegen die Temperatur, bei der zwei Flüssigkeiten gleichzeitig mit dem Ammoncarbamat im Gleichgewichte sind. Diese Temperatur wurde experimentell bestimmt und aus den gefundenen Werten die Lage der beiden Flüssigkeiten interpoliert. In der Tabelle 2 und dem oberen Teil der

Tabelle 2.

Ammoncarbamat — Ammoniak[1]).

	Gewichtsprozente CO_2	Temperatur	Bodenkörper
1	56,4	154	Ammoncarbamat
2	54,4	146	„
3	51,3	140	„
4	44,8	123	„
5	42,2	119	„ 2 Flüssigkeiten
6	40,8	120	„ „
7	36,1	118,5	„ „
8	34,5	118,5	„ „
9	10,0	117,5	„ „
10	4,1	118,5	„ „

Fig. 5 ist das Zustandsbild von $NH_4CO_2NH_2$—NH_3 angedeutet. Die Entmischungstemperatur liegt bei 118 bis 119°.

Die Gemische im Viereck.

Für die Untersuchung der Löslichkeit der Gemische im Viereck wurde systematisch folgendermaßen verfahren. Es wurden Ammoniaklösungen bestimmter Zusammensetzung genommen und mit Hilfe einer solchen Lösung durch Veränderung der

[1]) Die Versuche wurden von Herrn Dr. Hoffmann durchgeführt.

Digitized by Google

Gewichtsmengen der zugesetzten Salze eine Reihe von Gemischen hergestellt, die alsdann auf ihre Löslichkeit untersucht wurden. Die Versuchsreihen wurden einmal mit Ammonbicarbonat, das andere Mal mit Ammoncarbamat gemacht. In Fig. 6 ist angegeben, auf welcher Geraden sich die hergestellten Gemische befinden. Bei Verwendung von Ammonbicarbonat wurden 13 Versuchsreihen für Temperaturen oberhalb 0° und 5 für unterhalb 0° und für die von Ammoncarbamat 6 gewählt. Die Geraden der Fig. 6 geben diese Versuchsreihe an. Jede umfaßte eine Anzahl bestimmter Gemische.

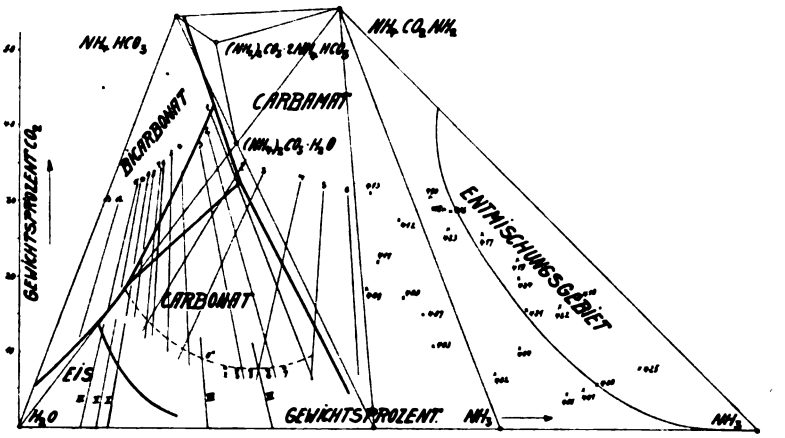


Fig. 6.

Tabelle 3.
Löslichkeitsversuche.

Ammonbicarbonat — Ammoniaklösungen bzw. Wasser.

1. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (42,7 Gew.-%).

Nr.	120	119	118	116	117	115	114
Gew.-% CO_2	14,08	15,92	17,48	20,90	25,37	27,06	29,66
Temperatur	6,1	7,0	8,1	14,4	23,7	29,1	35,4

2. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (34,2 Gew.-%).

Nr.	97	81	80	79	78	76	15	14
Gew.-% CO_2	14,77	18,41	18,92	19,86	20,43	21,28	22,48	23,41
Temperatur	8,9	15,6	16,1	17,1	18,9	19,8	22,4	24,2

Nr.	20	13	19	18	11	17	16
Gew.-% CO_2	24,48	25,18	25,97	27,44	27,17	28,72	30,69
Temperatur	23,6	28,0	30,0	28,0	33,0	35,0	42,3

3. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (31,9 Gew.-%).

Nr.	122	123	124	125	126	127	128	129	146	147
Gew.-% CO_2	11,13	13,86	17,13	19,28	22,07	23,71	25,81	33,27	32,86	34,35
Temperatur	3,7	8,1	13,2	16,3	20,7	23,9	31,8	bei 50° ungelöst	58,0	66,6

4. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (23,4 Gew.-%).

Nr.	95	94	88	87	86	85	82	5	2	144	69	70	145
Gew.-% CO_2	12,39	12,88	18,83	19,16	19,59	20,19	22,49	23,52	29,4	29,88	29,87	29,75	30,78
Temperatur	3,0	3,5	14,3	14,6	15,7	17,6	22,5	25,9	40,0	45,4	46,0	48,5	60,5

5. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (20,3 Gew.-%).

Nr.	61	63	64	65	66	142	143
Gew.-% CO_2	14,64	19,24	21,22	23,48	23,71	28,80	30,73
Temperatur	5,6	14,0	18,5	23,2	23,7	55,4	60,3

Die Tabellen 3, 4, 5 und 6 geben die Ergebnisse wieder: Die erhaltenen Werte wurden in den Fig. 7, 8 und 9 graphisch dargestellt derart, daß als Abszisse der Gehalt an CO_2 und als Ordinate die Temperatur gewählt wurde. Um ein Überschneiden der einzelnen

6. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (17,7 Gew.-%).

Nr.	54	55	56	57	58	89	90	91	60	140	141
Gew.-% CO_2	14,99	16,96	19,00	21,60	22,83	23,47	24,91	25,70	27,11	27,73	27,81
Temperatur	3,2	6,5	11,6	16,7	19,7	22,4	32,3	36,4	48,5	56,9	57,3

7. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (16,3 Gew.-%).

Nr.	100	101	102	103	104	105	106	138	139
Gew.-% CO_2	14,97	16,90	18,24	20,94	22,91	24,02	26,32	27,00	28,01
Temperatur	3,0	4,7	8,7	14,2	21,4	30,4	48,5	53,2	61,3

8. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (13,9 Gew.-%).

Nr.	110	109	108	107	136	137
Gew.-% CO_2	20,63	22,44	23,59	24,05	25,94	26,61
Temperatur	9,5	27,0	38,7	44,8	56,2	58,4

9. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (10,3 Gew.-%).

Nr.	27	26	25	24	134	135
Gew.-% CO_2	15,80	17,88	20,00	21,35	24,47	25,40
Temperatur	unter 0	2,2	6,7	27,7	54,5	58,2

Digitized by Google

10. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (10,3 Gew.-%).

Nr.	48	49	50	51	53	132	133
Gew.-% CO_2	18,20	18,85	19,82	21,13	22,89	23,02	24,15
Temperatur	unter 0	19,6	27,1	38,2	49,2	54,1	59,3

11. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (8,5 Gew.-%).

Nr.	32	31	30	29	28	130	131
Gew.-% CO_2	16,20	17,02	17,66	19,13	19,93	22,30	23,12
Temperatur	unter 0	ca.13	21,1	35,7	40,2	53,7	55,7

12. $NH_4HCO_3 + NH_3$ (4,8 Gew.-%).

Nr.	152	153	154	156
Gew.-% CO_2	16,57	18,50	20,29	23,23
Temperatur	37,3	44,8	52,2	63,2

Kurven zu vermeiden, wurde der Maßstab in bezug auf CO_2 verschieden dargestellt. Die erhaltenen Kurvenbilder sind in den Figuren deutlich erkennbar. Die auftretenden Bodenkörper sind an die Kurve angeschrieben. Ein Wechsel hierin äußert sich in vielen Fällen durch einen deutlichen Knick in den

13. $NH_4HCO_3 + H_2O$.

Nr.	158	159	162	163	164	11	12	13	15
Gew.-% CO_2	8,46	10,93	15,42	17,15	18,86	23,93	27,81	31,56	35,22
Temperatur	13,8	24,3	42,2	48,4	54,5	63,6	74,8	81,2	89,8

Tabelle 4. Löslichkeitsversuche.

Ammoncarbamat — Ammoniaklösungen bzw. Wasser.

1. $NH_4COONH_2 + H_2O$.

Nr.	39	40	41	7	6	5	4	3	2	1
Gew.-% CO_2	19,72	23,53	25,16	41,5	48,1	50,5	50,7	51,2	54,2	56,4
Temperatur	unter 0	35,2	36,7	95	130	138	139	140,5	149	153

2. $NH_4COONH_2 + NH_3$-Lösung (8,3 Gew.-%).

Nr.	52	53	54	55	58	57	59
Gew.-% CO_2	15,62	19.20	22,50	25,08	30,45	31,91	34,88
Temperatur	3,3	13,2	22,2	28,5	38,5	46,3	60,0

3. $NH_4COONH_2 + NH_3$-Lösung (16,3 Gew.-%).

Nr.	1	2	5	6	7	3	9	8
Gew.-% CO_2	11,17	13,81	18,70	23,09	24,94	27,45	30,04	33,67
Temp.	unter 0	6,5	14,6	23,5	24,4	27,8	36,4	49,5

4. $NH_4COONH_2 + NH_3$-Lösung (30,8 Gew.-%).

Nr.	26	25	24	23	22	21	20	19
Gew.-% CO_2	14,85	17,06 ca.	18,69 ca.	21,16 ca.	23,35	24,66	27,02	29,54
Temp.	14,0	15,2	17,3	19,9	24,0	29,6	38,3	48,7

5. $NH_4COONH_2 + NH_3$-Lösung (39,2 Gew.-%).

Nr.	14	13	11
Gew. % CO_2	22,66	24,41	28,44
Temperatur	31,2	36,8	49,8

6. $CH_4COONH_2 + NH_3$-Lösung (46,4 Gew.-%).

Nr.	50	51	49	48	46	44
Gew.-% CO_2	15,02	17,36	20,35	21,22	24,41	26,70
Temperatur	14,7	21,6	30,7	33,8	44,3	50,4

Kurven. Die Bodenkörper wurden auch noch analytisch und mikroskopisch genauer festgelegt. In der Fig. 8 ist auch noch der Kurvenzug gezeichnet, der sich im System Ammoncarbamat—Wasser ergibt. Es tritt in einem großen Intervall Ammonsesquicarbonat als Bodenkörper auf, das als solches nicht aus Ammoncarbamat und Wasser herstellbar ist. Die Feststellung der Löslichkeitstemperaturen unter 0^0 erfolgte

Tabelle 5.

Löslichkeitspunkte unter 0^0.

Ammonbicarbonat mit Ammoniaklösungen gemischt.

III. Ammoniaklösung von 6,64 Gew.-%:

Nr.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Gew.-% CO_2	6,2	7,0	7,9	8,7	9,5	10,3	11,1	11,8	12,8	13,1
Temperatur	− 10,5	− 10,5	− 11	− 11,5	− 11,5	− 11,5	− 12	− 12	− 13	− 13

V. Ammoniaklösung von 10,63 Gew.-%.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gew.-% CO_2	1,1	2,2	3,3	4,3	5,3	6,2	7,2	8,1	9,0	9,6	10,4
Temperatur	− 14,5	− 15,0	− 15,0	− 16,0	− 16,5	− 17,5	− 17,5	− 18	− 18,5	− 18,5	− 19,5

Digitized by Google

II. Ammoniaklösung von 12,06 Gew.-%.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gew.-% CO_2	1,1	2,2	3,3	4,5	5,6	6,7	7,8	8,9	10,9
Temperatur	− 14,5	− 15,5	− 16,5	− 17	− 17,5	− 18	− 18,5	− 19	− 20

VII. Ammoniaklösung von 25,59 Gew.-%.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gew.-% CO_2	1,9	2,3	3,4	4,6	5,6	6,5	7,4	8,3	9,2	10,1
Temperatur	− 38	− 23	− 17	− 12	− 7,5	− 5	− 3	− 0,5	+ 1,5	+ 3,5

VI. Ammoniaklösung von 34,48 Gew.-%.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gew.-% CO_2	1,2	2,4	3,5	4,7	5,7	6,7	7,6	8,5	9,4	10,6
Temperatur	− 38	− 20,5	− 13,5	− 10	− 6,5	− 3	− 1,5	+ 1	+ 2,5	+ 4

Tabelle 6.

Löslichkeits-Isotherme bei 0°.

	Ausgangsmischung: 15 g Ammonbicarbonat + Ammoniaklösung	$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ Bodenkörper	CO_2-Gehalt der Mutterlauge
	Gew. % NH_3		
2	86,03 g von 28,15	1,46 g	7,0
3	82,02 g 29,92	1,95 g	7,05
5	82,97 g 34,35	1,43 g	7,15
6	85,18 g 36,85	0,98 g	7,25
7	87,33 g 38,71	0,15 g	7,4

Tabelle 7.

Sättigkeitspunkte[1]) der Gemische mit hohem Gehalt an NH_3 (Dampfdruck über 1 at).

Nr.	CO_2	Gew. % NH_3	Gelöst bei
401	5,6	77,0	40°
402	7,5	64,8	10°
403	11,1	56,8	13°
404	11,0	68,0	37°
405	5,2	74,6	22°
406	6,2	78,0	52°
407	15,1	55,5	28°
408	17,5	53,0	31°
409	20,8	47,8	33°
410	25,3	34,6	29°
411	24,8	49,1	50°
412	27,8	52,5	60°
413	31,0	48,5	67°
414	22,2	60,0	54°
415	29.6	58.3	70°
416	29,2	58,8	69°
417	26,0	63,1	80°[1])
418	17,3	75,4	90–91°[1])
419	23,0	67,7	80°[1])
420	30,9	56,3	67°
421	16,2	69,0	60°
422	16,7	73,5	73°[1])
423	26,9	59,0	65°
424	20,3	68,2	68°[1])
425	8,4	83,9	82°[1])
426	4.74	93,4	75°
451	5,0	94,0	110°[1])
452	6,7	92,0	111°[1])
453	7.1	90,7	110°[1])
454	3,9	94,9	114,5°[1])
455	3,1	95,5	112°[1])
456	7,0	89,9	105°[1])
457	7,2	81,8	92°[1])

[2]) Bildung zweier Flüssigkeitsschichten.

[1]) Die Versuche wurden von Herrn Dr. Rahlfs durchgeführt.

derart, daß die hergestellten Gemische zunächst mit einer Lösung von Kohlensäure-Aceton abgekühlt wurden, wobei eine Ausscheidung von festen Körpern eintrat und daß nachher diese kalten Gemische unter ständiger Beobachtung der Temperatur unter Umrühren langsam erwärmt wurden, bis nur noch eine geringe Ausscheidung zu beobachten war. Sonst war die Untersuchungsmethode die gleiche, wie früher beim System Ammonbicarbonat—Wasser angegeben ist.

Bei den Gemischen, die einen großen Überschuß an Ammoniak enthalten, wurde, wie schon erwähnt, so verfahren, daß entsprechende Mischungen aus festem Ammonbicarbonat oder Ammoncarbamat und Wasser mit flüssigem Ammoniak

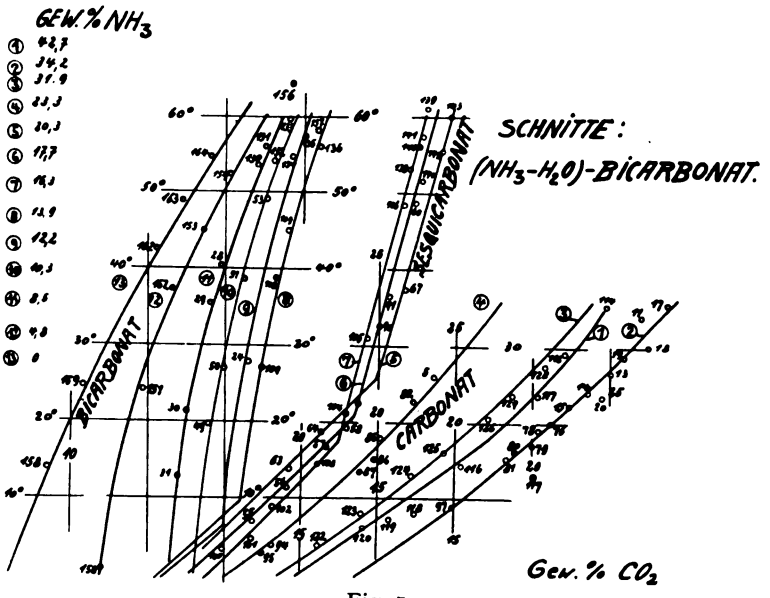


Fig. 7.

versetzt wurden. Die zugeschmolzenen Röhren wurden alsdann in einen sich drehenden Metallzylinder gebracht, um Explosionen ungefährlich zu machen, alsdann erwärmt und durch von hinten beleuchtete Fenster beobachtet, wann eine vollständige Lösung eintrat. Die Tabelle 7 zeigt die Zusammen-

Digitized by Google

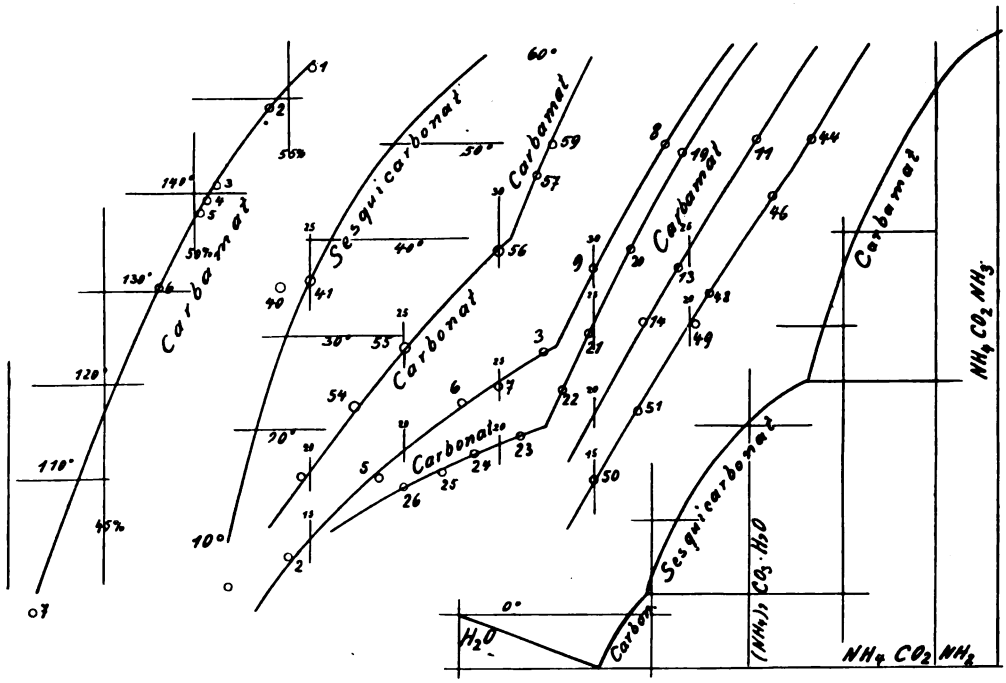


Fig. 8.

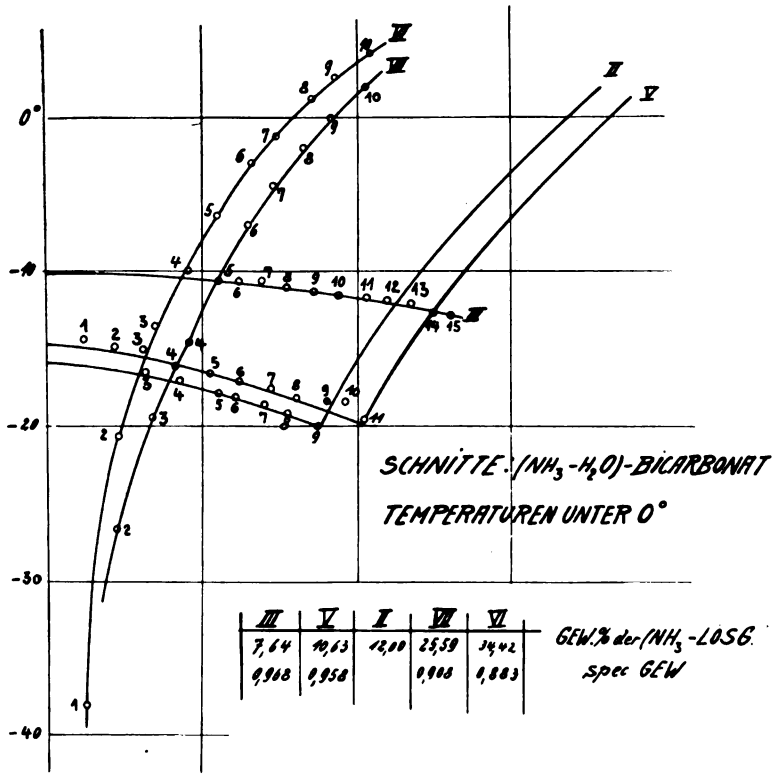


Fig. 9.

hänge zwischen Temperatur und Mischung und enthält die Angaben über die Bildung zweier Flüssigkeiten. Aus allen diesen Beobachtungen, im ganzen über 300, wurde ein vollständiges Löslichkeitsbild konstruiert, wie es die Fig. 13 angibt Es umfaßt die Ausscheidungsgebiete für Eis und die vorkommenden Salze. Diese sind neben Ammonbicarbonat und Carbamat die Verbindungen Ammonsesquicarbonat der Formel $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3$ und Ammoncarbonat $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. Jedes dieser hat ein bestimmtes Sättigungsfeld, von denen sich immer zwei in einer Kante berühren und je drei in einer Ecke zusammentreffen. Die Tabelle 8 enthält die interpolierten Werte für die Isothermen von 0°, 10°, 20°, 30°, 40° und 50°. Tabelle 10 enthält ausgeglichene Werte für Zweisalzlösungen für Temperaturen zwischen — 10° und 110°. Die Gemische der Zusammensetzung 1, 2, ..., 8, beziehen sich auf das gleichzeitige Vorkommen von drei Bodenkörpern. Sie sind in der Tabelle 9 verwertet. Die zugehörigen Bodenkörper ergeben die Dreiecke I, II, III, ..., VIII, die das ganze Viereck ausfüllen. Es gehört immer ein Dreisalzpunkt 1, 2, ..., 8 zu einem mit gleicher Nummer bezeichneten Dreieck, in dessen Ecken die zugehörigen Bodenkörper liegen. Die Lage von 2, 3 und 4 ergibt sich unmittelbar bei Konstruktion der Figur. Das Gemisch 1 läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit extrapolieren als Schnittpunkt der Grenzkurve für die beiden Salze Sesquicarbonat und Bicarbonat und Sesquicarbonat und Carbamat. Die Punkte 5, 6, 7 und 8 liegen

Digitized by Google

Tabelle 8.
Isothermen (interpoliert) mit Angabe der Bodenkörper.
(Gew.-% NH_3)

	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70
					Carbonat							
0°	8,5	13,7	17	19,5	9	8	8,5	10	10	8,5	6	4
10°	9,6	14,3	19	17,5	15,8	15,3	16	17	14,3	12	8,5	5
20°	10,8	15,0	20	22,5	21	21,5	22,8	20,3	17,5	14,7	10,5	6
30°	—	16,2	21	25	26	26,5	26	23	20,3	17,5	13	8,5
40°	—	17,3	22	26,7	29,5	32	29	26	23,2	21	15,5	10,5
50°	—	19,2	23	27,7	32	35	32	29	26,5	23,7	19	15
		Bicarbonat		Sesquicarbonat				Carbamat				

Tabelle 9.
Invariante Dreisalzlösungen
(Ausgeglichene Werte).

Nr.	Temp.	Gew.-% NH_3	Gew.-% CO_2	Bodenkörper
1	85°	27	44	Bicarbonat-Carbamat-Sesquicarbonat
2	5°	15	19,5	„ -Sesquicarbonat-Carbonat
3	43°	30	33	Carbamat- „ „
4	−13°	11	14,5	Bicarbonat-Carbonat-Eis
5	−95°	34	0,5(?)	Carbonat-Eis-NH_4OH
6	−80°	47	0,5(?)	Carbamat-Carbonat-NH_4OH
7	−85°	59	0,5(?)	Carbamat-NH_4OH-$(NH_4)_2O$
8	−95°	81	0,5(?)	Carbamat-$(NH_4)_2O$-NH_3

Tabelle 10.
Monovariante Zweisalzlösungen
(Ausgeglichene Werte).

Bodenkörper: Eis-Bicarbonat.

Temperatur	−5°	−10°
% NH_3	6	9,5
% CO_2	9	12,5

Bodenkörper: Bicarbonat-Carbamat.

Temperatur	−10°	0°
% NH_3	11,5	14
% CO_2	15,5	18

Bodenkörper: Bicarbonat-Sesquicarbonat.

Temperatur	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
% NH_3	15,5	16	17	17,5	18	19	22	24,5
% CO_2	20	21	23	25	27	29	33,5	39

Bodenkörper: Carbamat-Carbonat.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°
% NH_3	42	39	36	33,5	31,5
% CO_2	11	17	23	27	32

Bodenkörper: Carbamat-Sesquicarbonat.

Temperatur	50°	60°	70°	80°
% NH_3	29	28	27½	27
% CO_2	35	38	40	42

Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten (interpolierte Werte).

Temperatur	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
Flüssigkeit I							
% NH_3	80	85	58	91	93	95	97
% CO_2	3,5	2,5	2	1,5	1,5	0,5	0,5
Flüssigkeit II							
% NH_3	70	65	63	59	57,5	57	57
% CO_2	15	20	26	32	35	37,5	40,5

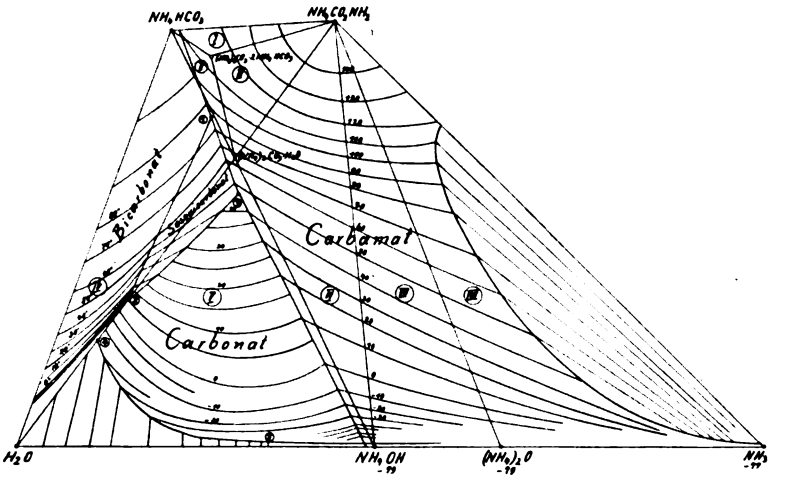


Fig. 13.

sehr nahe der Kante H_2O-NH_3. Ihr Kohlensäuregehalt ist sicherlich sehr gering. Es liegen 5, 7 und 8 in unmittelbarer Nähe der Eutektika des Systems H_2O-NH_3. Der Punkt 6 liegt nahe der NH_3-H_2O-Kante am Ende der Geraden, die die Gebiete Carbonat—Carbamat begrenzt. Außer dem Ausscheidungsgebiet der vorkommenden Bodenkörper gibt es noch ein Entmischungsgebiet, das sich, wie es die Figur anzeigt, an die Kante Ammoniak-Carbamat anlegt. Hierbei wurden manchmal hartnäckige Unterkühlungserscheinungen beobachtet, indem sich während mehrerer Tage bei Zimmertemperatur zwei Flüssigkeiten zeigten, bis schließlich die untere unter Kristallbildung verschwand (z. B. bei einer Mischung aus 94,9% NH_3, 3,9% CO_2, 1,2% H_2O). Einige Versuche deuteten

Digitized by Google

darauf hin, daß bei Temperaturerhöhung eine Erweiterung des Entmischungsgebietes in den nicht gesättigten Lösungen eintritt. Das so erhaltene Zustandsbild gibt Aufschluß über das gesamte Verhalten in dem Viereck.

Bestimmung der invarianten Punkte 2 und 3 durch Aufnahme von Abkühlungskurven.

Ein besonderes Interesse haben die beiden invarianten Punkte 2 und 3. Bei 2 sind Bicarbonat, Sesquicarbonat und Carbamat Bodenkörper, bei 3 Sesquicarbonat, Carbonat und Carbamat. Hat man die Mutterlauge 2 in Gegenwart aller drei Bodenkörper und bei der Temperatur, bei der dieses Gleichgewicht besteht, so bewirkt eine Wärmezufuhr eine Umsetzung in dem Sinn, daß sich Ammonbicarbonat + Amoncarbonat in Sesquicarbonat + Mutterlauge verwandelt. Wenn stets ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Mutterlauge besteht, muß bei dieser Wärmezufuhr die Temperatur so lange konstant bleiben, als noch die beiden Salze Bicarbonat oder Carbonat vorhanden sind. Erst wenn eines derselben oder bei bestimmter Mischung auch beide verschwunden sind, kann die Temperatur steigen. Es werden alsdann Mutterlaugen erhalten, die neben Sesquicarbonat, je nach dem Ausgangsgemisch, entweder Bicarbonat oder Carbonat als Bodenkörper enthalten. Das Umgekehrte findet statt, wenn einem

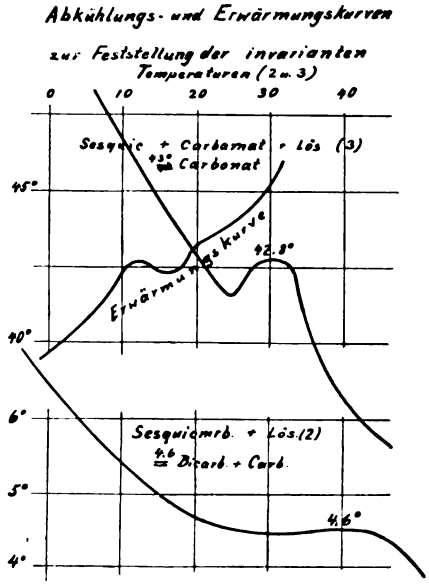


Fig. 10.

Gemisch aus Mutterlauge und den drei Bodenkörpern Wärme entzogen wird. In diesem Falle bilden sich auf Kosten von Mutterlauge und Sesquicarbonat unter Festhaltung der invarianten Temperatur die beiden Salze Ammonbicarbonat und Carbonat. Dieses geschieht so lange, bis entweder Mutterlauge oder Sesquicarbonat vollständig verschwunden sind. Was von beiden geschieht, hängt von den ursprünglich angewandten Mengen ab. Alsdann sinkt die Temperatur, indem entweder die beiden vorhandenen Bodenkörper ohne Mutterlauge oder die Mutterlauge mit einem der beiden Bodenkörper Bicarbonat oder Carbonat kälter wird, wobei sie ihre Zusammensetzung ändert. Dieses Verhalten ist lediglich das bekannte Verhalten des Erstarrens von inkongruent gesättigten Lösungen in einem Dreistoffsystem. Für die sich umsetzenden Mengen bei der Gleichung: Mutterlauge 2 + Sesquicarbonat = Bicarbonat + Carbonat ist die Zusammensetzung der Lauge 2 maßgebend.

Um die Temperatur des invarianten Punktes zu finden, wurde also von einer größeren Menge eines feuchten Gemisches, das aus Bicarbonat und Carbonat hergestellt wurde und dem ein wenig Sesquicarbonat zugesetzt wurde, eine Abkühlungskurve aufgenommen. Die gefundene Abkühlungskurve, bei der die Ablesung der Temperaturgrade auf Zehntelgrade genau erfolgte, zeigt die Fig. 10. Sie hat einen deutlichen Haltepunkt bei 4,6°. Diese Temperatur ist also die Gleichgewichtstemperatur, bei der Bicarbonat, Sesquicarbonat und Carbonat zusammen mit Mutterlauge bestehen können. Ähnlich aber nicht gleichartig ist das Verhalten der drei Salze Sesquicarbonat, Carbonat und Carbamat, die mit der Mutterlauge 3 im Gleichgewichte sind. In diesem Falle ist das Carbonat seiner Zusammensetzung nach aus den beiden anderen Salzen und Mutterlauge herstellbar. Der Punkt 3 in der Figur stellt den inkongruenten Schmelzpunkt des Ammoncarbonats dar. Auch dieser wurde mit Hilfe einer Abkühlungs- und Erwärmungskurve genauer festgestellt, indem eine größere Menge Ammoncarbonat, das ein wenig feucht war, unter Beobachtung von Temperatur und Zeit erhitzt und abgekühlt wurde. Die Herstellung des Carbonats erfolgte dadurch, daß in Ammoniaklösung von etwa 35% bei einer Temperatur von 40° gleichzeitg Ammoniak und Kohlensäure eingeleitet wurde. Alsdann wurde bei dieser Temperatur die Mutterlauge abgesaugt, wobei ein bei Zimmertemperatur fast vollständig fester Körper erhalten wurde. Die Erwärmungskurve und die entsprechende Abkühlungskurve sind in der Fig. 10 ebenfalls abgebildet. Beim Erwärmen wurde der Kolben mit dem Salz in einen Thermostaten von 75° hineingebracht. Bei der Abkühlung befand er sich in Luft. Beim Abkühlen wurde, solange dies möglich war, stark gerührt. Unter 43° wurde die Masse so fest, daß der Rührer entzweibrach. Die beiden Kurven zeigen deutlich eine Verzögerung beim Erwärmen und beim Abkühlen. In beiden Fällen ist die Temperatur ziemlich genau dieselbe. Das Maximum der Temperatur in der Abkühlungskurve liegt bei 42,8°. Dieses ist die Temperatur, bei der das Ammoncarbonat beim Erwärmen inkongruent schmilzt bzw. sich beim Abkühlen aus Mutterlauge

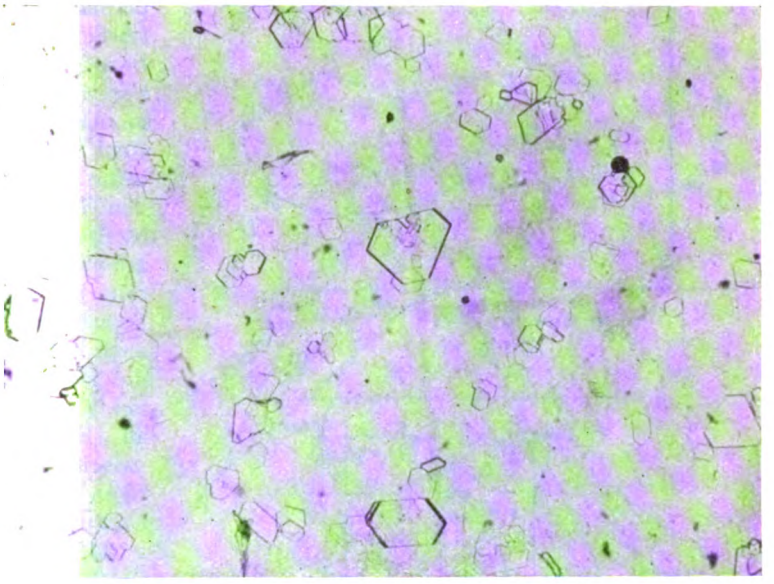
Digitized by Google

und den beiden Bodenkörpern Sesquicarbonat und Carbamat bildet. Die Temperatur von 43° ist in vollster Übereinstimmung mit der Temperatur, die sich aus der Figur unter Benutzung der gefundenen Löslichkeitskurven ergibt.

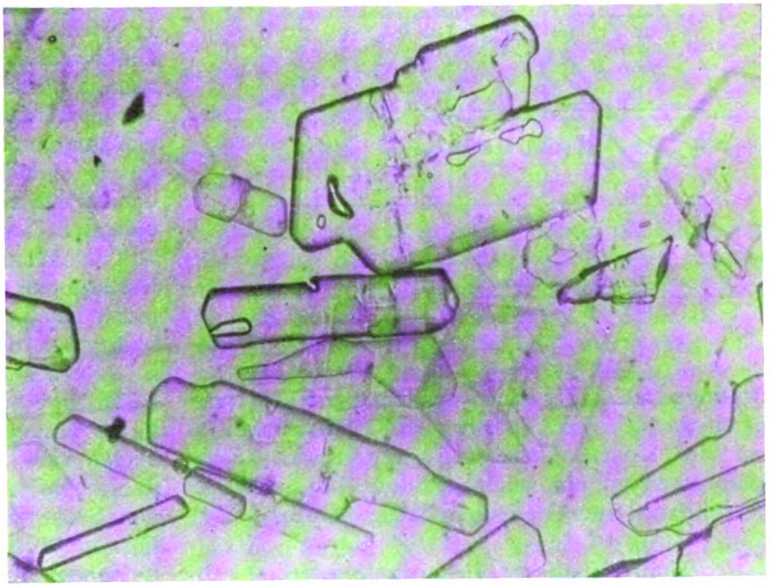
Die Bodenkörper.

Als Bodenkörper wurde außer dem Ammonbicarbonat und Ammoncarbamat, Ammoncarbonat der Zusammensetzung $(NH_4)_2CO_3H_2O$ und Ammonsesquicarbonat der Formel $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3$ festgestellt. Diese Verbindung wurde analytisch und mikroskopisch gefunden. Die angegebenen Untersuchungen hatten gezeigt, daß es nicht möglich ist, mehr als vier Verbindungen in dem angegebenen Gebiet anzunehmen. Die gefundenen Kurven geben ein so genaues Bild, wie es Fig. 13 zeigt, daß noch andere Bodenkörper ausgeschlossen sind. Von diesen vier Salzen waren bis jetzt einwandfrei festgestellt: Ammonbicarbonat und Ammoncarbamat; ebenso kann das Carbonat: $(NH_4)_2CO_3H_2O$ als allgemein anerkannt gelten. Auch die andere Verbindung ist als solche schon mehrfach angegeben. An Stelle des Sesquicarbonats wurden edoch manchmal auch Salze anderer Zusammensetzung genannt oder gar, wie von Terres, auf dessen Untersuchung noch eingegangen wird, zwei Salze. Die analytische Bestimmung zeigt aber, daß das Sesquicarbonat die angegebene Zusammensetzung hat. Allerdings stimmen die Analysen vielfach nicht ganz genau auf diese Formel. Es liegt dies daran, daß die Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur einen erheblichen Dampfdruck haben und daß der Dampf, mit dem sie im Gleichgewichte sind, der sich also aus ihnen entwickelt, vorherrschend CO_2 enthält. Daraus folgt, daß die Analyse des Sesquicarbonats, gerade wie dieses auch für das Bicarbonat der Fall ist, meist einen etwas zu hohen Gehalt an NH_3 aufweist.

Die Art des Bodenkörpers wurde bei sehr vielen Lösungen mikroskopisch kontrolliert. Es wurden auch verschiedene Mikroaufnahmen gemacht, deren Ergebnis vollständig mit den angegebenen übereinstimmt. Nebenstehend sind zwei Mikroaufnahmen von Sesquicarbonat und Carbonat abgebildet. Über den mikroskopischen Charakter von Bicarbonat und Carbamat braucht hier nichts gesagt zu werden, da dieser allgemein bekannt ist. Nach Untersuchungen, die Herr Dr. Drexler ausführte, kristallisiert das Ammoncarbonat in rhombischen langgestreckten Prismen, seltener in Nadeln. Die Prismen werden abgeschrägt durch Pyramidenflächen, deren Winkel 134 bis 135° beträgt. Das Sesquicarbonat kristallisiert meist in



Ammonsesquicarbonat $(NH_4)_2CO_3 \cdot 2\,NH_4HCO_3$.



Ammoncarbonat $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$.

großen isometrisch ausgebildeten rhombischen Tafeln. Das breite Prisma ist mit Pyramidenflächen abgegrenzt. Der Pyramidenwinkel beträgt ca. 110° und der Winkel zwischen Pyramiden- und Prismenflächen 125°. Sehr selten treten auch

Digitized by Google

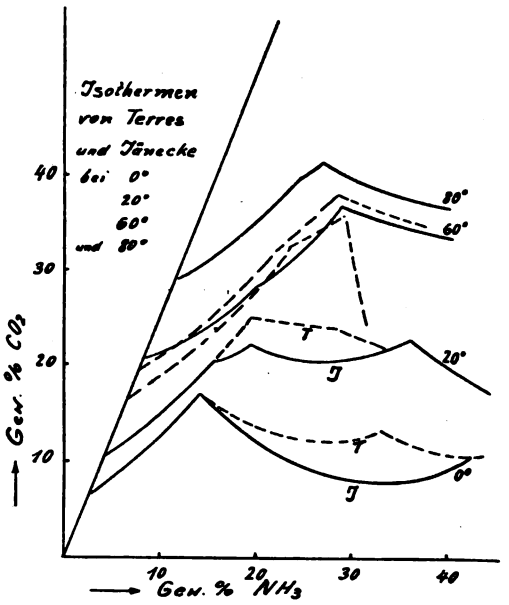


Fig. 11.

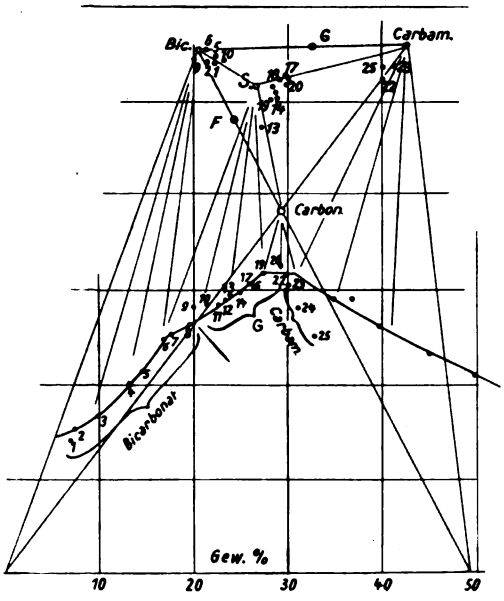


Fig. 12.

Zwillinge auf. Verwachsungsebene ist die Prismenfläche. Ebenso selten ist das Prisma verdickt und die Kristalle alsdann langgestreckt. Eine Spaltbarkeit ist nur selten sichtlich. Die Spaltrisse laufen dann einer Pyramidenfläche parallel.

Kritik früherer Untersuchungen.

Die ausführlichste Untersuchung des Systems $H_2O - CO_2 - NH_3$ wurde von Terres und Weiser[1]) gemacht. Es finden sich dort auch viele Angaben über frühere Arbeiten. Die Untersuchung wurde neuerdings von Terres und Behrens fortgeführt[1]). Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Temperaturen von 0,1°, 20°, 40° und 60°, sowie in der neuesten Arbeit auf 80°, 100° und 120°. Die gefundenen Zahlen wurden graphisch ausgewertet. Sie sind für einige Temperaturen in der Fig. 11 vermerkt, indem gleichzeitig auch die nach meiner Methode gefundenen Kurven eingetragen sind. Ein Vergleich zeigt, daß für die niederen Temperaturen etwa bis 60° in bezug auf die reinen Löslichkeitswerte Übereinstimmung besteht, solange Bicarbonat oder Sesquicarbonat Bodenkörper sind. Für diejenigen Lösungen jedoch, für die das Ammoncarbonat oder Carbamat Bodenkörper ist, besteht keine Übereinstimmung mehr. Überhaupt keine Übereinstimmung mehr besteht aber bei den Temperaturen von 80°, 100° und 120°. Die Methode ist, trotzdem mit größter Sorgfalt gearbeitet wurde, unzulänglich. Hierauf wurde bereits bei der Mitteilung über die Löslichkeit des Bicarbonats hingewiesen. Besonders aber besteht auch keine volle Übereinstimmung in bezug auf die Bodenkörper. Terres nimmt außer Bicarbonat, Carbamat und Carbonat noch zwei andere an; diese sollen ihrer Zusammensetzung nach zwischen Ammonbicarbonat und dem wasserhaltigen Carbonat Ammonbicarbonat und Ammoncarbamat liegen, entsprechend den Formeln $2\,NH_4HCO_3(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ und $NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$. Wenn man die fünf von Terres und seinen Mitarbeitern angenommenen Bodenkörper in eine Figur einträgt, wie es in der Fig. 12 geschehen ist, so liegen die beiden von Terres behaupteten Doppelsalze auf den Verbindungsgeraden zweier anderer Salze. In bezug auf die Löslichkeit hätte man in diesem Falle zweimal das eigentümliche Verhalten, daß ein Doppelsalz weder durch Wasseraufnahme noch durch Wasserabspaltung, sondern durch einfaches Zusammentreten seiner Komponenten entsteht. Dieses Verhalten ist von Roozeboom in seinem Buch Phasenlehre 3. Heft, I. Teil, S. 162 behandelt worden. Nach den bisherigen Erfahrungen findet sich aber ein solches Verhalten meist nur bei Doppelsalzen, die sich aus zwei anhydrischen Salzen bilden, wie dieses Fig. 72 auf S. 159 des angeführten Werkes darstellt. Das zweimalige Vorkommen dieses eigentümlichen Falles wäre sehr merkwürdig. Die eigenen Versuche von Terres und Weiser aber weisen darauf hin, daß nicht die von ihnen angenommenen Salze die richtigen Bodenkörper sind. Die Fig. 12, die die von Terres und Weiser gefundenen Zahlenwerte enthält, gibt dieses deutlich wieder. Die eingezeichneten Kurven beziehen sich jedoch nicht auf die von Terres vertretene Auffassung, sondern entsprechen den in vorliegender Mitteilung angegebenen Befunden. Obwohl Terres und Weiser die Analyse der beiden Bodenkörper

[1]) Ztschr. Elektrochem. 27, 177 (1921).

[1]) Ztschr. physik. Chem. 139, 709 (1928).

Digitized by Google

angeben, tragen sie diese Zahlenwerte doch nicht, wie dieses in Fig. 12 geschehen ist, in einer Gesamtfigur ein. Die Figur zeigt, daß die Analyse der Bodenkörper keineswegs auf einen Bodenkörper hinweist, der dem von Terres angegebenen Doppelsalze entspricht. Die Zusammensetzung entspricht vielmehr dem Sesquicarbonat. Die gefundenen Bodenkörper sind der Analyse nach etwas reicher an NH_3, gerade so, wie dieses auch für Bicarbonat der Fall ist. Es ist also auch nach den richtig erklärten eigenen Befunden von Terres und Weiser ganz ausgeschlossen, daß dieser Bodenkörper die von ihnen angegebene Zusammensetzung hat. Die von mir bestimmte Löslichkeitskurve paßt, abgesehen von dem rechten Teil, wo Carbamat Bodenkörper ist, in diesem Falle recht gut zu den von Terres und Weiser gefundenen Zahlen. Die Erklärung der beiden Bodenkörper ist aber anders. Für die bei 80°, 100° und 120° gefundenen Werte von Terres und Behrens bleibt eigentlich nur als richtig bestehen, daß oberhalb von 80° nur noch zwei Bodenkörper auftreten, nämlich das Ammoncarbamat und das Ammonbicarbonat.

Siedekurven.

Außer den Löslichkeitsversuchen wurden auch noch einige Dampfdruckmessungen gemacht. Aus ihnen wurden die Siedetemperaturen für Atmosphärendruck entnommen und zu Fig. 14 zusammengefaßt[1]).

Die Kurven der Figur beziehen sich auf die Temperaturen von 10° bis 100°. Sie laufen in der Kante H_2O—NH_3 zu den bekannten Siedetemperaturen der wäßrigen Ammoniaklösungen bei at-Druck. Hier enthält das Gas, das sich oberhalb der Flüssigkeit befindet, neben wenig Wasser hauptsächlich Ammoniak. Im Innern des Vierecks sind die Dämpfe, die mit den Flüssigkeiten im Gleichgewichte sind, anders zusammengesetzt. Sie enthalten außer Wasserdampf und Ammoniak noch Kohlensäure. Auf der Kante H_2O—NH_4HCO_3 ist das zugehörige Gas praktisch frei von Ammoniak. Die Isothermen, die Kurven gleicher Siedetemperaturen, lassen sich für 90° und 80° und 70° noch kontinuierlich zeichnen. Sie umfassen damit Lösungen, die Dampf entsenden, der außer Wasser einerseits nur Kohlensäure an der Bicarbonatseite, andererseits an der Ammoniakseite nur Ammoniak enthält. Dazwischen liegen Lösungen, die gleichzeitig alle drei Verbindungen enthalten. Die Siedekurven durch

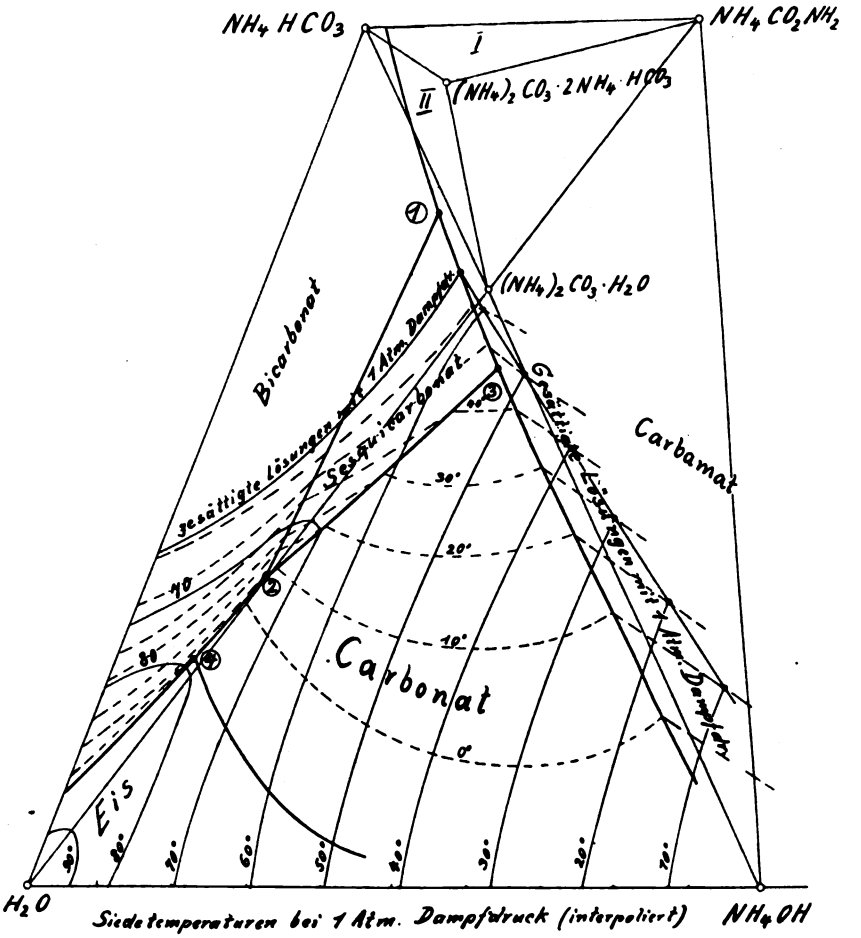


Fig. 14.

schneiden bei bestimmten Punkten die Sättigungsflächen, so daß sich gesättigte Lösungen ergeben, die bei at-Druck sieden. Die drei gezeichneten Kurven geben den ungefähren Verlauf an, den diese Sättigungskurven für at-Druck haben. Charakteristisch ist, daß gemischte Lösungen einen viel höheren Gehalt an Kohlensäure haben können, um bei at-Druck gesättigt zu sein als reine Lösungen von Bicarbonat.

Es wäre natürlich auch möglich, das ganze Sättigungsfeld mit Kurven zu überziehen, die sich auf das Sieden bei den verschiedensten Dampfdrucken beziehen. Die Drucke können dann bei den bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen erheblich werden. So wurde z. B. festgestellt, daß der Dampfdruck von geschmolzenem Bicarbonat etwa 80 at und der von geschmolzenem Carbamat etwa 88 at beträgt.

[1]) Die Versuche führte Herr Dr. Klippel aus.

Digitized by Google

DISKUSSION.

Herr Grimm, I. G., Ludwigshafen a. Rh.: Kennt man C_3N_4? Dieser Stoff könnte entweder nur Stickstoffcyanid $N(CN)_3$ sein oder aber ein ähnlicher Stoff wie das diamantartig gebundene Si_3N_4. Ich glaube, daß Herr Pauly, Würzburg, ein festes, schwarzes C_3N_4 dargestellt hat.

Antwort des Vortragenden: Soviel ich weiß, ist C_3N_4 noch nicht als Verbindung hergestellt. Es ist an sich sonst nicht schwer, eine Konstitutionsformel aufzustellen.

Herren Hans Arens und John Eggert-Leipzig:

DAS WACHSTUM DES KOLLOIDEN SILBERS IN GELATINESCHICHTEN.

Vorgetragen von J. Eggert.

Aus dem Wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft Wolfen, Kreis Bitterfeld (Agfa Filmfabrik).

Der Entwicklungsprozeß belichteter photographischer Schichten ist nach Abegg[1]) und Ostwald[2]) eine Reaktion, die durch die photochemische Veränderung des Silberbromids katalysiert wird. Als Katalysator wird im Sinne dieser Theorie das durch das Licht ausgeschiedene metallische Silber angesehen. Obwohl Weigert[3]) diese Auffassung in neuester Zeit durch sehr beachtenswerte Versuche in Zweifel gezogen hat, haben wir im folgenden an der klassischen Theorie festgehalten und es unternommen, auf einem neuen Wege einen Einblick in die katalytischen Vorgänge des photographischen Prozesses zu bekommen.

Wie bekannt, ist die normale „chemische Entwicklung" einer photographischen Schicht in ihrer Wirkung ähnlich der „physikalischen Entwicklung", bei der die Schicht nach dem Fixieren der Einwirkung eines silberabscheidenden Bades ausgesetzt wird; hierbei scheidet sich vorzugsweise an den photochemisch gebildeten — jetzt vom unveränderten Silberbromid isolierten — Silberkeimen so viel Silber ab, daß nach einiger Zeit das Bild sichtbar wird. Diese physikalische Entwicklung ist im Vergleich zur chemischen ein erheblich einfacherer Vorgang, da bei ihr eine feste Phase — Silberbromid — weniger vorliegt, ohne daß, wie gesagt, die endgültige Wirkung des Prozesses, gemessen an dem fertigen Bilde, sich wesentlich von der chemischen Entwicklung unterscheidet. Im Sinne unseres Zieles haben wir daher den Vorgang des Wachstums von Silberkeimen in Gelatineschichten bei Behandlung mit silberabscheidenden Bädern einem näheren Studium unterzogen; hierbei gingen wir zunächst von künstlich, nach bestehenden Methoden erzeugten Silberkeimen aus, deren Eigenschaften dann späterhin mit denen der photochemisch gebildeten Silberkeime verglichen werden, um den gesuchten Einblick in den photographischen Prozeß zu erhalten[4]).

Wir stellten uns zu diesem Zweck eine Reihe von gelatinehaltigen Silbersolen annähernd gleicher Teilchengröße (Größenordnung $6 \cdot 10^{-6}$ cm Würfelkantenlänge[1])) her, die in ihrer Konzentration im Verhältnis (1 : 200) variierten. Das Ausgangssol entstand nach einem Rezept von Carey Lea[2]). Die Lösung:

40 g NaOH,
40 g Dextrin,
2000 g H_2O

wurde portionsweise mit einer Lösung von 28 g Silbernitrat in 100 cm³ Wasser versetzt und das nach vollständiger Reduktion des Silbernitrats (1 Stunde) gebildete Sol durch Ausfällen mit Alkohol und Wiederaufnehmen mit Wasser gereinigt. Zu dieser Lösung wurde sodann so viel Gelatine gegeben, daß die zu vergießende Lösung 7%ig an Gelatine war. Durch Hinzufügung weiterer abgestufter Mengen 7%iger Gelatinelösung wurden neue Sole hergestellt (Verdünnung größenordnungsmäßig $1:10^4$ bis $1:10^6$), von denen 7 cm³ auf Glasplatten von der Größe 9×12 cm² vergossen wurden; je Quadratzentimeter befand sich also eine von Platte zu Platte steigende Anzahl gleich großer Keime. Schließlich wurden diese Platten in der nachfolgend bezeichneten Wachstumsflüssigkeit (= physikalischer Entwickler[3])) behandelt.

A) 180 g Na_2SO_3 sicc.
7,5 g $AgNO_3$,
1000 g H_2O.

B) 20 g Na_2SO_3 sicc.,
20 g p-Phenylendiamin,
1000 g H_2O.

Zum Gebrauch wurden gemischt: 5 A + 1 B.

Die Tabelle 1 zeigt für zwei Wachstumszeiten (2 und 8 Stunden), in welchem Maße die Silber-

---

[1]) R. Abegg, Arch. wiss. Phot. **1**, 15 (1899).

[2]) Wi. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 1. Aufl. 1893.

[3]) Fr. Weigert, Phot. Korr. **65**, 65 (1929).

[4]) Für eine bestimmte Fragestellung sind ähnliche Versuche früher von Scheffers, Ztschr. Phys. **20**, 109 (1923) unternommen worden.

[1]) Die Teilchengröße wurde der Größenordnung nach aus der (mikroskopisch leicht bestimmbaren) Anzahl der — wie später beschrieben — angewachsenen Teilchen und der ursprünglich in der Gelatine vorhandenen Gewichtsmenge des Silbers bestimmt. Dabei machten wir die der Größenordnung nach zutreffende Annahme, daß die Teilchenzahl während des Anwachsens dieselbe bleibt.

[2]) cf. J. Voigt, Das kolloide Silber, S. 28, Leipzig 1929.

[3]) Lumière und Seyewitz, La Rev. Franc. Phot. **5**, 186 (1924).

Digitized by Google

menge (nach Volhard titriert) ansteigt; daneben ist der Wachstumsfaktor angegeben, das ist das Verhältnis der angewachsenen zur ursprünglichen Silbermenge.

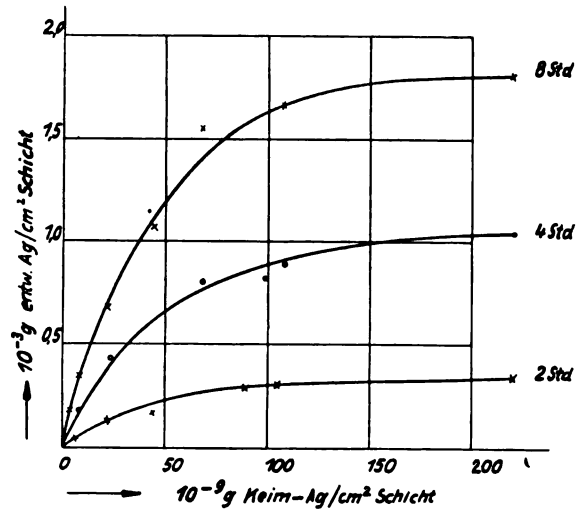
Tabelle 1.

Platte Nr.	Keimgehalt Ag g/cm²	Entwickelte Ag-Menge in g/cm² in 2 Stunden	in 8 Stunden	Wachstumsfaktor in 2 Stunden	in 8 Stunden
1	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	$23{,}5 \cdot 10^{-5}$	$11{,}0 \cdot 10^{3}$	$101 \cdot 10^{3}$
2	8,9	4,5	43,0	5,1	49
3	44	16,0	112,0	3,7	26
4	109	31,0	167	2,8	19
5	436		190		4,5

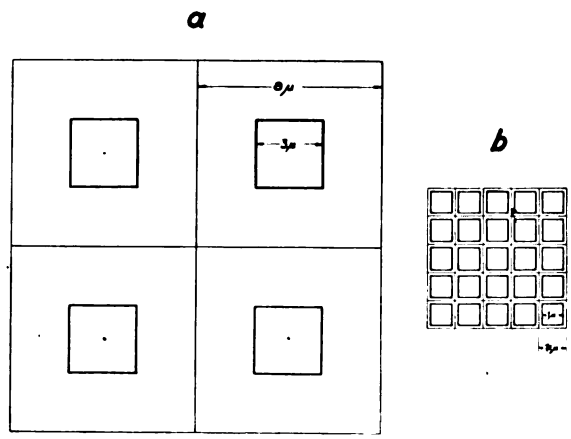
Die Schichten 1 bis 4 waren glasklar, 5 zart gelb gefärbt.

Es wurden auch gleichzeitig Gelatineplatten ohne Silbergehalt (als Nullversuch) entwickelt, um die durch spontane Keimbildung entstehende Silbermenge kennen zu lernen. Sie betrug bei 2 Stunden Wachstumszeit $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/cm², bei 8 Stunden $5 \cdot 10^{-5}$ g/cm². Diese (dem photographischen Schleier entsprechenden) Werte sind in Tabelle 1 von den entwickelten Silbermengen bereits abgezogen.

In Fig. 1 sind die Ergebnisse graphisch wiedergegeben. Man erkennt, daß der Anstieg der Kurven bei kürzeren Wachstumszeiten geradliniger verläuft als bei längeren. Dies bedeutet, daß jeder Keim zunächst unabhängig von der Umgebung wächst, denn anfänglich liefert 1 cm² der Schichtoberfläche eine Silbermenge, die annähernd proportional der Keimzahl je Quadratzentimeter ist. Bei längerer Einwirkung des Bades bleibt jedoch die bei hoher Keimkonzentration beobachtete Silbermenge hinter derjenigen bei geringerer Keimkonzentration relativ zurück[1]). Diese Erscheinung wird durch die gegenseitige räumliche Behinderung der Teilchen verursacht, denn weder ein Verarmen des Bades an Silber, noch eine mangelnde Nachdiffusion der Reaktionsflüssigkeit kommt als Grund in Betracht, wie sich leicht aus der unverminderten Wirksamkeit der Lösung gegenüber frischen Schichten und anderseits aus der Langsamkeit des Vorganges ergibt. Die gegenseitige räumliche Behinderung der Teilchen geht am besten aus der schematischen Darstellung Fig. 2 (Maßstab 1:3000) hervor, in der, allerdings für eine längere (dreitägige) Einwirkungsdauer, gezeigt ist, welches die Größenverhältnisse der ursprünglichen Keime (Punkte) zu den (als Quadrate betrachteten, dick ausgezogenen) gewachsenen Teilchen und zu den (in regelmäßiger Verteilung angenommenen, dünn ausgezogenen) Räumen sind, die das Bindemittel einnimmt. Bei hoher Keimkonzentration (*b*) sind sich die Teilchen beim Wachstum eher im Wege als bei



Abhängigkeit des Keimwachstums von der Konzentration der Keime gleicher Größe (6.10^{-6} cm) bei verschiedenen Wachstumszeiten. (Numerische Darstellung.)
Fig. 1.



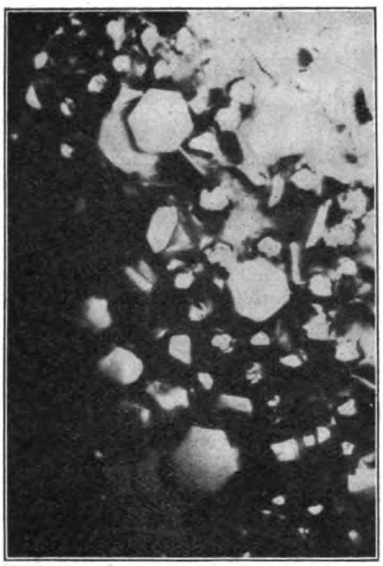
Schematische Darstellung der Grundflächen der gewachsenen Körner (stark ausgezogen) und der Gelatinewürfel, in denen sich je ein Keim befand (schwach ausgezogen), für zwei Keimsole verschiedener Konzentration (gleiche Kantenlänge der Keime 6.10^{-6} cm).
a) Keimgehalt $1{,}1.10^{-9}$ g/cm²
Angewachsenes Silber $1{,}3.10^{-3}$ g/cm²
Wachstumsfaktor $1{,}2.10^{6}$.
b) Keimgehalt 218.10^{-9} g/cm²
Angewachsenes Silber 13.10^{-3} g/cm²
Wachstumsfaktor $0{,}6.10^{6}$.
Fig. 2.

niederer (*a*), wo sie sich besser ausbilden und ausbreiten können; infolgedessen beobachtet man auch die verschiedenen Wachstumsfaktoren 10^{6} (*a*) und $5 \cdot 10^{4}$ (*b*). Die mangelhafte Ausbildung der nahe aneinander liegenden Teilchen wird vermutlich auch (zum geringen Teil) dadurch bedingt, daß die zwischen ihnen zusammengepreßte Gelatine ihre Diffusionseigenschaften teilweise einbüßt. In der Tat erkennt man schon beim Verarbeiten der entwickelten Schichten in noch feuchtem Zustande, daß sich vergleichsweise Platten vom Typus *a*

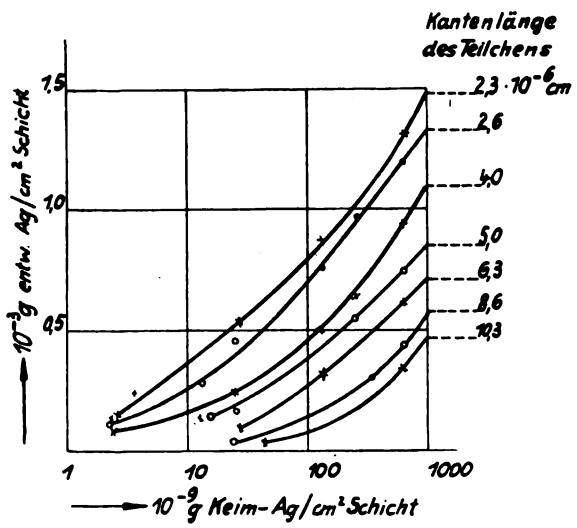
[1]) Es liegt nahe, die Zeitfunktion des Wachstumsvorganges zu studieren. Auf diese Frage, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, kommen wir jedoch erst später zurück.

Digitized by Google

weicher und gallertiger anfühlen als Platten vom Typus *b*. Unter Umständen kann die Verminderung der Wachstumsfähigkeit der Teilchen bei gesteigerter Konzentration auch mit der Tatsache zusammenhängen, daß die Teilchen bei Platten vom Typus *b* räumlich benachbarter sind; dieser immerhin unwahrscheinlichen Deutungsmöglichkeit, die der Tixotropie von Kolloiden verwandt ist, soll noch näher nachgegangen werden. Fig. 3 zeigt an



Kristalline Silberteilchen nach 14tägigem Wachstum. Vergrößerung 1400fach. Aufnahme im auffallenden Licht. Fig. 3.



Abhängigkeit des Keimwachstums von der Konzentration der Keime bei verschiedenen Keimgrößen und gleicher Wachstumszeit (2 Stunden). (Logarithmische Darstellung.) Fig. 4.

einem Mikrophotogramm die wahre Form der Teilchen nach 14tägiger Wachstumszeit (Vergrößerung 1400fach).

Die bisher angestellten Betrachtungen bezogen sich stets auf Schichten mit Silberkeimen einer bestimmten, nahezu gleichen Größe. Wir wenden uns jetzt der Frage zu, was wir beobachten, wenn die Keimgröße variiert wird.

Dies geschah in folgender Weise:

7 cm³ 10%ige Dextrinlösung,
3 „ 10%ige Natronlauge,
5 „ 10%ige Silbernitratlösung,
20 „ Wasser

werden zusammengegeben und nach 15 Minuten mit Wasser auf 1000 cm³ aufgefüllt. Dieses „Keimsol" wurde sodann, wie nachfolgendes Schema zeigt, in verschiedenen Mengen mit je 400 cm³ der Lösung:

400 cm³ 10%ige Gelatinelösung,
1600 „ Wasser,
80 „ 10%ige Silbernitratlösung

und mit je 25 cm³ einer 10%igen alkoholischen Lösung von Hydrochinon versetzt[1]).

Sol Nr. . . .	1	2	3	4	5	6	7
cm³ „Keimsol"	0	2	5	10	20	50	75
cm³ Wasser .	100	98	95	90	80	50	25

Die so entstehenden, in ihrer Teilchengröße abgestuften Sole Nr. 1 bis 7 wurden sodann zur Reinigung so lange dialysiert, bis die Brucinreaktion auf NO_3'-Ionen ausblieb, darauf mit so viel Wasser verdünnt, daß die Lösung 1%ig an Gelatine war; in noch weiterer für die mikroskopische Auszählung nötiger Verdünnung mit 1%iger Gelatinelösung wurden hierauf Platten gegossen (mit 1 bis 3 cm³ auf 9 × 12 cm²), getrocknet, in dieser dünnen Schicht unter dem Ultramikroskop ausgezählt und die Teilchengröße unter Berücksichtigung der Tatsache berechnet, daß bei der Herstellung der Sole das Silber vollständig reduziert wird. Das Sol 1[2]), ferner die folgenden Sole 2 und 3, die durch Zusatz der kleinsten Mengen „Keimsol" entstanden waren, konnten ultramikroskopisch noch gut ausgezählt werden, denn hier lagen zum Schluß relativ wenige große Teilchen vor, während in den übrigen Fällen entsprechend mehr Teilchen kleinerer Dimension vorhanden waren, die sich nicht mehr genügend von den in der Gelatine vorhandenen ultramikroskopisch sichtbaren Verunreinigungen abhoben. Die Teilchenzahl der Sole 4 bis 7 setzten wir der Menge des zugesetzten „Keimsoles" proportional, und zwar erhielten wir Werte genügend guter Übereinstimmung unabhängig davon, ob wir der Rechnung dabei Sol 2 oder Sol 3 zu-

[1]) Das „Keimsol" wurde nicht durch Alkoholausfällung gereinigt, da durch diese (im wesentlichen reversible) Koagulation eine Teilchenvergrößerung eintritt und für die vorliegenden Versuche kleinere Teilchen als bei der vorangehenden Reihe erwünscht waren.

[2]) Das Sol Nr. 1 enthält ersichtlich gar kein Keimsol. Hier bilden sich also die Teilchen durch andere katalytische Einflüsse.

Digitized by Google

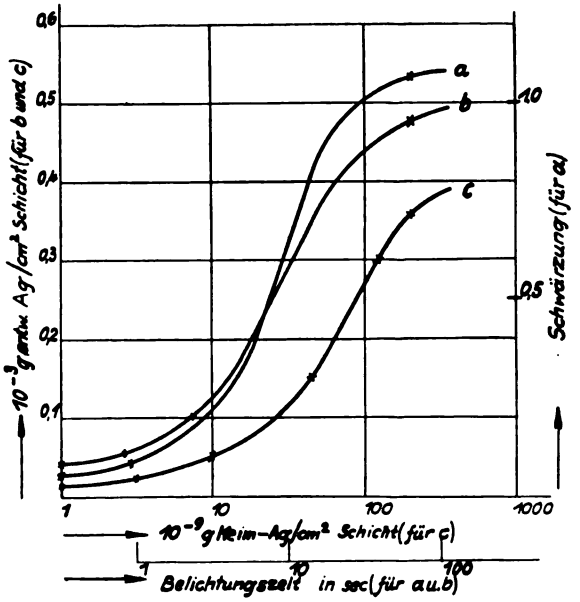
grunde legten. Die Methode ist nicht ganz einwandfrei, weil in der Gelatine noch andere Teilchen als Silber sichtbar waren, und weil die oben angenommene Proportionalität nicht unbedingt gewahrt zu sein braucht. Indessen dürfte unsere Annahme zutreffen, da sich die Teilchengröße bei den eben erwähnten beiden Solreihen hinreichend übereinstimmend berechnet und auch andererseits die später gewonnenen Resultate gut miteinander verträglich sind (vgl. Fig. 4). Von einer Genauigkeitsbestimmung sehen wir ab, da wir die vorliegenden Versuche in weiteren Arbeiten auszubauen beabsichtigen. Die Resultate der Teilchengrößenbestimmung ersieht man aus Tabelle 2, Spalte 2.

Tabelle 2.

Sol Nr.	Kantenlänge des Keimes in cm	In 2 Stunden pro Keim gewachsene Silbermenge bei gleicher Keimzahl/cm²-Schicht ($5{,}5 \cdot 10^7$) in g/cm²	Silbermenge gewachsen pro cm² Keimoberfläche unter gleichen Bedingungen in g/cm²
1	$10{,}3 \cdot 10^{-6}$	$64 \cdot 10^{-13}$	$10 \cdot 10^{-3}$
2	8,6	71	17
3	6,3	60	25
4	5,0	62	40
5	4,0	51	53
6	2,6	57	112
7	2,3	46	172

Die obigen Sole wurden mit Gelatinelösung versetzt, Verdünnung größenordnungsmäßig $1 : 10^8$ bis $1 : 10^5$, so daß die zu vergießenden Lösungen an Gelatine 7%ig waren und verschiedene Mengen je eines Soles enthielten. 7 cm³ wurden auf 9×12 cm² vergossen.

Mit den so gewonnenen glasklaren und völlig farblosen Schichten wurden nun Wachtstumsversuche in genau der gleichen Weise unternommen, wie dies im Sinne von Fig. 1 geschehen war. Sämtliche Platten wurden in ein und demselben Entwickler zwei Stunden entwickelt. Es ergab sich daher eine Schar von Kurven, von denen jede einer bestimmten Keimgröße zugeordnet war. Zum Unterschied von Fig. 1 ist aber bei Fig. 4 der Abszissenmaßstab in logarithmischer Zählung aufgetragen[1]); bei dieser neuen Versuchsanordnung gibt also der Abszissenwert nicht nur eine bestimmte Keimzahl bestimmter Größe je Quadratzentimeter Schichtoberfläche an, wie in Fig. 1, sondern jede als Abszissenwert aufgeführte Keimsilbermenge bezieht sich auf verschieden große Keime in einer solchen Anzahl je Quadratzentimeter, daß das Produkt: Anzahl $\times$ Größe konstant ist. Die Kurvenschar zeigt: Für gleiche Abszissenwerte dieses Produktes liefern viele kleine Keime in gleichen Zeiten mehr Wachstumssilber als wenige große. Dieser Befund ist einleuchtend, denn man würde auch erwarten, daß eine bestimmte Silbermenge in feiner Verteilung eine stärkere katalytische Wirkung zeigt als in grober Verteilung. Betrachtet man jetzt aber die gleiche Anzahl verschieden großer Teilchen je Quadratzentimeter, so erhält man, wie Tabelle 2, Spalte 3 für ein Beispiel zeigt, daß aus verschiedenen Keimgrößen in gleichen Wachstumszeiten nahezu gleiche Silbermengen entstehen. Dieses überraschende Ergebnis, das sich auch für kürzere Wachstumszeiten ($^1/_2$ Stunde und andere wie oben hergestellte Solreihen) bestätigte, bedarf noch weiterer Untersuchung; es hängt eng mit der Zeitfunktion des Wachstumsvorganges zusammen, deren genauere Erforschung noch bevorsteht (vgl. Fußnote S. 729). Trifft die Beziehung zu, so folgt aus ihr entweder, daß die kleinen Teilchen eine verhältnismäßig größere Oberfläche besitzen als die größeren Keime — oder es folgt, wie in Spalte 4 der Tabelle 2 unter der Annahme geometrischer Ähnlichkeit von großen und kleinen Teilchen (Würfel) berechnet wurde, daß 1 cm² der Keimoberfläche bei kleinen Teilchen wirksamer ist als bei großen. Diese Frage ist, wie gesagt, näher zu klären — besonders im Gebiet sehr kleiner Teilchen, die für Schlußfolgerungen auf photographische Erscheinungen von Bedeutung sind.



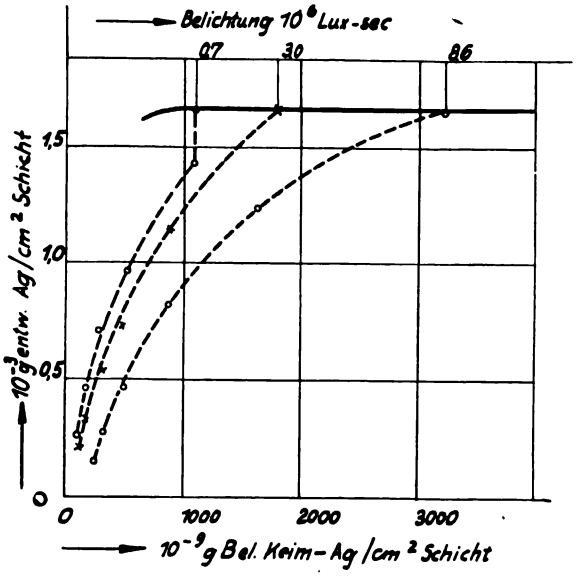
Vergleich einer Keimwachstumskurve (c) mit der Schwärzungskurve (a) und der Silbermengenkurve (b) einer physikalisch entwickelten photographischen Emulsion (Agfa Phototechn. Film B), Entwicklungszeit 2 Stunden. (Logarithmische Darstellung.)
Fig. 5.

Obgleich die Aufstellung derartiger Beziehungen zwischen den Eigenschaften künstlicher Silberkeime und denen photochemisch (durch Fixieren von belichtetem Silberhalogenid) gewonnener Silberkeime somit noch verfrüht erscheint, sei schon jetzt versucht, an zwei Fällen zu erläutern, in welcher

[1]) Durch Vergleich erkennt man dabei, daß die 2ᵇ-Kurve von Fig. 1 der Kurve für $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm Kantenlänge in Fig. 4 entspricht.

Digitized by Google

Weise der Fortgang der von uns weiter geplanten Versuche gedacht ist. Als erstes Beispiel betrachten wir in Fig. 5 die Schwärzungskurve einer beliebig herausgegriffenen photographischen Emulsion (Agfa Phototechn. Film B., Kurve *a*, Schwärzungsmaßstab[1]) am rechten Bildrande), die nach der Belichtung (unterer Abszissenmaßstab log Belichtungszeit in Sekunden) fixiert (5% Thios. und 0,2% NaOH) und physikalisch entwickelt wurde (obiger Entwickler, Entwicklungsdauer 2h). Die gleich behandelte Schicht wurde ferner auf den Silbergehalt der verschiedenen Schwärzungen analysiert und eine entsprechende Kurve (*b*) gewonnen. (Silbermengenmaßstab am linken Bildrande. Auch für die Kurve (*b*) gilt als Abszisse der untere Maßstab: log Belichtungszeit in Sekunden.) Nach Hurter und Driffield sollen bei chemischer Entwicklung solche Kurven bei passender Angleichung der Maßstäbe gleichartigen Verlauf zeigen. Bei



Keimwachstumskurven (gestrichelt) mit photochemisch gebildetem Keimsilber. Entwicklungszeit 3 Stunden. (Numerische Darstellung.)
Fig. 6.

physikalischer Entwicklung zeigt sich hier, daß die Deckkraft des Silbers, d. h. $\frac{\text{Schwärzung}}{\text{Silbermenge}}$ etwas mit der Belichtung ansteigt. — An dritter Stelle haben wir nun in das Diagramm eine Kurve nach Art von Fig. 4 eingetragen, wobei die Teilchengröße konstant $= 6 \cdot 10^{-6}$ cm blieb und die Schichten zwei Stunden lang entwickelt, d. h. die Keime wachsen gelassen wurden. (Für diese Keimwachstumskurve gilt als Abszisse der obere Maßstab, d. h. log Keimsilbermenge pro Quadratzentimeter Schicht[2]). Die Zahlenangaben entsprechen den Werten von Tabelle 1.) Man sieht, daß auch die Form dieser Kurve derjenigen der beiden anderen schon ziemlich nahe kommt, d. h. auch die Keimentwicklungskurve *c* hat die charakteristische S-Form der Schwärzungskurve. Man könnte versucht sein, *b* mit einer der Kurven aus der Fig. 4 in Beziehung zu setzen und auf diese Weise die Kantenlängen der durch Belichtung entstandenen Keime zu bestimmen[1]), aus denen das Silber von *b* anwächst. Indessen ist diese uns vorschwebende Berechnung erst dann möglich, wenn man die Gewichtsmenge des durch Belichtung entstandenen Keimsilbers der Kurve *b* kennt, was bei der bis jetzt vorliegenden Versuchstechnik noch nicht möglich ist.

In einem zweiten Beispiel wurde eine geeignete photographische Schicht in demjenigen Belichtungsgebiet belichtet, in dem die Schwärzung (bzw. Silbermenge) nach physikalischer Entwicklung praktisch unabhängig von der Belichtungszeit ist. Diese sogenannte neutrale Zone liegt bekanntlich hinter dem aufsteigenden Ast der Schwärzungskurve und läuft der Abszisse parallel. In der Fig. 6 ist nur die neutrale Zone (ausgezogen) gezeichnet, die Schwärzungskurve wurde fortgelassen, weil sie infolge des gewählten Abszissenmaßstabes stark nach der Ordinatenachse zusammengedrängt würde. Die Abszisse ist in den beiden Maßstäben: Lichtmenge und die durch diese ausgeschiedene Silbermenge angegeben[2]). Es wurde wieder, wie in Fig. 1, der numerische Maßstab gewählt, weil er das Diagramm hier übersichtlicher macht, als wenn man die Silbermenge logarithmisch aufträgt. Nach Feststellung der (zwischen $0{,}7 \cdot 10^6$ und $8{,}6 \cdot 10^6$ Lux-sec) entwickelten Silbermengen, die sich also praktisch wenig voneinander unterscheiden, wurde an weiteren gleich belichteten, aber unentwickelt fixierten und gewaschenen Schichten folgender Versuch gemacht: Die Schicht wurde in noch feuchtem Zustande vorsichtig aufgeschmolzen und stufen-

[1]) Da die Schwärzungskurven bei physikalischer Entwicklung relativ flach ansteigen, wurde in Abweichung von der üblichen Darstellungsweise der Schwärzungsmaßstab in Fig. 5 überhöht.

[2]) Die gegenseitige Lage der Maßstäbe ist nicht etwa so zu verstehen, daß durch die betreffenden Belichtungen des unteren Maßstabes die darüber stehenden Mengen Silber in dem phototechnischen Film entstanden sind. Die beiden Maßstäbe wurden vielmehr so gegenseitig angeordnet, daß die Kurven *a* und *b* einerseits und *c* andererseits ungefähr die gleiche Lage erhalten. Es sei also noch einmal betont, daß für Kurve *a* und *b* der untere Maßstab der Belichtungszeit und unabhängig davon für Kurve *c* der obere Maßstab der Silbermenge gilt. An dieser Stelle sei bemerkt, daß wir bei den Wachstumsversuchen auch Schwärzungsmessungen an den verarbeiteten Schichten mit künstlichen Silberkeimen angestellt haben. Auf diese Beobachtungen kommen wir ebenfalls später zurück.

[1]) Gleiche Entwicklungsverhältnisse vorausgesetzt. — Diese sind selbst bei Einhalten gleicher Zeiten bei verschiedenen Versuchen nicht erfüllt, weil sich der Entwickler durch spontane Silberausscheidung (außerhalb der Schichten) anfänglich sehr stark verändert und es daher nicht einerlei ist, von welchem Zeitpunkt an man die Entwicklung einsetzen läßt. Hierauf ist bei den vorliegenden Versuchen nicht geachtet.

[2]) Zum Unterschied von Fig. 5 gehören jetzt also Silbermengen- und Belichtungszeitangaben zusammen.

Digitized by Google

weise auf die Hälfte, ein Viertel usw. mit Gelatinelösung verdünnt und diese Sole wieder auf Glasplatten vergossen. Die Menge der Gelatine wurde so berechnet, daß auf diesen neuen Platten pro Quadratzentimeter ebensoviel Gelatine vergossen wurde wie ursprünglich auf der belichteten Schicht (pro Quadratzentimeter) vorhanden war. Auf diese Weise ließen sich die durch bestimmte Belichtung entstandenen Silberkeime in beliebiger anderer Konzentration (Anzahl je Quadratzentimeter Schichtoberfläche) bringen und von diesen Solen ähnliche Kurven aufnehmen, wie sie Fig. 4 zeigt. Drei solcher Kurven sind in Fig. 6 gestrichelt wiedergegeben. Sie zeigen eine deutliche Abstufung im gleichen Sinne wie die Schar in Fig. 4, und zwar geht aus dem Versuch hervor, daß die mittlere Keimgröße mit wachsender Belichtung zunimmt[1]). Auch hier würde man die Keimgröße durch Kombination mit Kurven vom Typus Fig. 4 bestimmen können. Indessen müssen wir von einer quantitativen Deutung der Versuche absehen und es sei nochmals betont, daß die letzten beiden Beispiele nur dazu dienen sollen, die Methode der von uns geplanten Untersuchung zu zeigen. Wir hoffen, in weiteren Versuchen dieser Art genaueres Material liefern zu können.

Zusammenfassung.

1. Die Versuche beschäftigen sich mit dem Wachstum von kolloiden Silberteilchen, die in Gelatineschichten eingebettet sind, beim Behandeln mit silberabscheidenden Lösungen. Ziel dieser Versuche ist der Vergleich solcher künstlichen Silberkeime mit denen auf photochemischem Wege gewonnenen.

2. Es werden Wachstumskurven von Schichten gleicher Keimgröße und verschiedener Keimzahl aufgenommen.

3. Anschließend wird außerdem die Keimgröße variiert, wobei sich die bekannte Erscheinung bestätigt, daß eine bestimmte Menge von Keimsubstanz in feinerer Verteilung von stärkerer katalytischer Wirkung ist als bei gröberer Zerteilung. Auf den einzelnen Keim berechnet ergibt sich jedoch das Wachstum in gewissen Grenzen unabhängig von der Keimgröße.

4. In vergleichender Gegenüberstellung mit der photographischen Schwärzungskurve ergibt sich eine (vorläufig qualitative) Ähnlichkeit mit den Wachstumskurven der Keime.

5. An einem zweiten Beispiel wird gezeigt, in welcher Weise die vergleichende Gegenüberstellung der künstlichen und der photochemisch gebildeten Silberteilchen erfolgen kann: Das verschiedene Wachstumsverhalten der durch Licht erzeugten Keime läßt auf ihre verschiedene Größe schließen.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden, wegen ihrer großen Anzahl nur auszugsweise wiedergegebenen Versuche waren uns die Herren Dipl. phys. Wagner, Dr. Fr. Luft und Dr. H. Daehr behilflich, wofür wir unseren verbindlichen Dank aussprechen.

[1]) Bei der obersten der drei Kurven beobachtet man nach dem Aufschmelzen und Wiedervergießen der unverdünnten Silberkeimmenge eine Verringerung der Entwickelbarkeit. Wir nehmen an, daß es sich hier um eine schwache Koagulation der Keime handelt.

Herren Zoltan Bay und Werner Steiner-Berlin:

ÜBER DEN AKTIVEN STICKSTOFF.

(Vorgetragen von W. Steiner.)

1. Einleitung.

Die Frage nach der Natur des aktiven Stickstoffs, der neben seinen chemischen Eigenschaften durch ein besonders charakteristisches Nachleuchten gekennzeichnet ist, ist seit langem und besonders in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen und theoretischer Überlegungen.

In dem folgenden experimentellen Beitrag zeigen wir durch eine spektroskopische Nachweismethode, daß neben den von Kaplan[1]) aufgefundenen metastabilen Molekülen sicherlich Stickstoffatome im aktivierten Stickstoff vorhanden sind. Eine nähere Untersuchung des Einflusses der elektrischen Anregungsbedingungen in der erzeugenden Entladung, durch die der Stickstoff aktiviert wird, gibt uns die Möglichkeit, kaum nachleuchtenden Stickstoff herzustellen, der als aktives Produkt im wesentlichen metastabile Moleküle enthält (sofern das Kaplansche Kriterium zutreffend ist), und sehr stark nachleuchtenden, dessen aktives Produkt hauptsächlich Atome sind.

Zum Verständnis des folgenden ist die Kenntnis der Termschemata des Stickstoffmoleküls[2]) und des Stickstoffatoms[3]) erforderlich.

Über dem Grundterm X des Stickstoffmoleküls (vgl. Fig. 1) gibt es vier weitere Elektronenterme A, B, C und D, die dem neutralen Molekül zugehören, einen Term X′, die Ionisierungsgrenze des Moleküls und einen Term A′, der zum Molekülion gehört (die Energiewerte sind aus der Figur zu entnehmen). Übergänge $A \rightleftarrows X$ sind weder in Absorption noch in Emission bekannt, was zusammen mit theoretischen Überlegungen die Metastabilität[4]) des A-Terms fordert. Die anderen Übergänge liefern die folgenden Spektren:

Digitized by Google

B → A: 1. positive Gruppe (von N_2) (rot bis blau)
C → B: 2. „ „ „ „ (blau–ultraviolett)
D → B: 4. „ „ „ „ (ultraviolett)

A′ → X′: negative Gruppe (von N_2^+) (blau–ultraviolett).

Führt man dem Stickstoffmolekül noch größere Energien zu, als sie zur Anregung der negativen Gruppe erforderlich sind (ca. 20 V), so tritt (z. B. bei 32,2 und 38 V) ein Zerfall des Moleküls[5]) in Atom und ionisiertes Atom ein. Die Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls liegt nach den neuesten Ergebnissen[6]) zwischen 9,5 und 9,0 V, die Ausgangsterme der im Nachleuchten auftretenden Banden bei etwa 11,5 V.

Termschema des Stickstoffmoleküls.

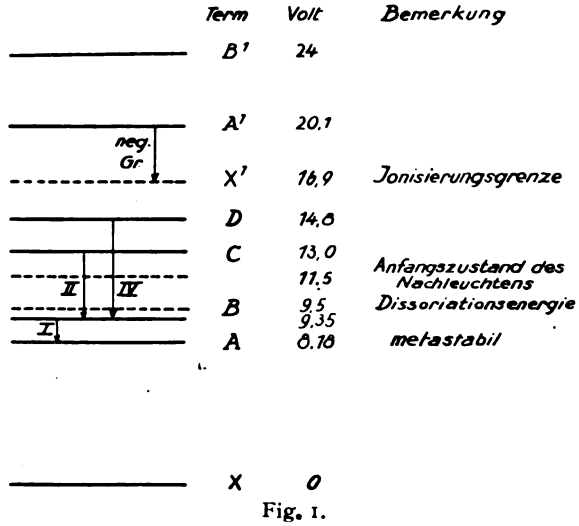


Fig. 1.

Für das Stickstoffatom genügt es zu wissen, daß nach der Analyse des Spektrums durch Compton und Boyce[3]) zwei metastabile Zustände bei 2,37 und 3,56 V existieren und die Ionisierungsenergie 14,48 V beträgt.

Die älteren Deutungsversuche zur Erklärung der Eigenschaften des aktiven Stickstoffs entweder durch die Annahme metastabiler Moleküle[7]) oder durch die Annahme von Atomen[8]) erscheinen nicht mehr möglich. Der reinen Molekülauffassung widerspricht der bimolekulare Verlauf der Nachleuchtreaktion[9])[10]); die einfache Atomauffassung ist nach der kürzlich erfolgten Änderung des Wertes der Dissoziationswärme von 11,5 auf 9,5 (bzw. 9,0) V[6]) nicht mehr möglich.

Von Birge[6]) ist neuerdings eine Modifikation der Sponerschen Atomauffassung vorgeschlagen worden, die mit dem neuen Wert der Dissoziationswärme verträglich ist und wohl auch mit den Versuchen von Kneser[10]) in Einklang gebracht werden kann. Nach dieser Auffassung rekombiniert ein normales und ein metastabiles (2,37 V)-N-Atom im Dreierstoß mit N_2, das angeregt wird und die 1. positive Gruppe emittiert:

$$\text{a)}\quad N_2 + N + N^{2,37} \rightarrow N_2^{11,87} + N_2$$
$$\rightarrow N_2^{8,0} + h\nu + N_2.$$

Cario und Kaplan[11]) haben eine Auffassung entwickelt, bei der für das Nachleuchten sowohl metastabile Moleküle wie metastabile Atome eine Rolle spielen. Es wird angenommen, daß sich im aktivierten Gas die metastabilen Moleküle primär durch Rekombination aus Atomen bilden und hierbei ebenfalls metastabile (3,56 V) Atome entstehen. Diese übertragen ihre Energie im Stoß zweiter Art auf das metastabile Molekül, das dadurch zur Emission der 1. positiven Gruppe angeregt wird. Es folgen also die beiden Prozesse aufeinander:

$$\text{b)}\quad N_2 + N + N \rightarrow N_2 + N_2^{8,0},$$
$$\text{c)}\quad N_2^{8,0} + N^{3,56} \rightarrow N_2^{11,56} + N \rightarrow N_2^{8,0} + h\nu + N.$$

Die Ergebnisse unserer Versuche, bei denen es sich zunächst nur darum handelt, die im aktiven Stickstoff überhaupt vorhandenen aktiven Produkte sicherzustellen und die Abhängigkeit ihres Auftretens von der erzeugenden Entladung zu untersuchen unter vorläufigem Verzicht auf eine Erklärung der zugrunde liegenden Prozesse, stimmen mit den Deutungsversuchen von Cario und Kaplan überein, insofern auch wir eine Mischung von aktiven Produkten annehmen müssen. Jedoch weichen wir in der Auffassung des Zustandekommens der Mischung von Cario und Kaplan ab (vgl. unter 3). Zu den genaueren Vorstellungen über die einzelnen Prozesse möchten wir aber nicht eher Stellung nehmen, bis wir unsere Versuche quantitativ durchgearbeitet haben. Jedenfalls scheint auch die Deutung nach Birge-Sponer mit unseren Experimenten verträglich. Es ist möglich, daß die Prozesse a) und c) nebeneinander herlaufen, je nach der Zusammensetzung der Mischung.

2. Spektroskopischer Nachweis von Stickstoffatomen in aktivem Stickstoff.

Die im folgenden benutzte Versuchsanordnung (vgl. Fig. 2) besteht aus einem Entladungsrohr von 2,5 cm ∅ und 2 m Länge, durch das die erzeugende Entladung E′ hindurchgeht, und an dessen Mitte ein zweites gleich weites Rohr von etwa 3 m Länge, das Rekombinationsrohr R, angeschmolzen ist. Durch dieses Rohrsystem wird ein Stickstoffstrom von 0,5 mm Hg Druck mit einer Geschwindigkeit von 6 bis 7 m/sek durchgesaugt. Der Stickstoff wird einer Bombe entnommen und mit etwas Wasserdampf versetzt, um den Wandeinfluß möglichst herabzusetzen. Der Wasserdampfzusatz wurde an der Stärke des Nachleuchtens bemessen, dies zeigte ein Optimum bei einigen Prozenten (etwa 2 bis 4 %).

Mit einer spektroskopischen Methode zum Nachweis instabiler Zwischenprodukte in aktivierten und reagierenden Gasen[12]) haben wir nun in dem in R nachleuchtenden Stickstoff, also außerhalb der

Digitized by Google

erzeugenden Entladung, die roten Bogenlinien[18]) der Gruppen $4P - 4S$ und $4P - 4P'$ und die blaue Gruppe von Kondratjew[5]) nachweisen können, wodurch die Existenz von Stickstoffatomen im aktiven Stickstoff sichergestellt ist. Die Ausführung des Versuchs geht so vor sich, daß man um R zwei Cu-Folien als Außenelektroden legt und zwischen ihnen mit Hilfe einer kleinen Radioröhre eine hochfrequente Schwingungsentladung (Hilfsentladung H) erzeugt. Es bildet sich dann eine Entladung aus, die zwischen den Cu-Folien den Charakter der positiven Säule und innerhalb der Cu-Folien den des negativen Glimmlichtes hat. Im Emissionsspektrum des negativen Glimmlichtes treten dann bei geeignet gewählten Entladungsbedingungen der erzeugenden Entladung (vgl. unter 3) die oben genannten Bogenlinien auf. Herzberg[14]) hatte bereits darauf hingewiesen, daß ihr Auftreten innerhalb der erzeugenden Entladung Voraussetzung für ein kräftiges Nachleuchten ist, was wir in unseren Versuchen bestätigt fanden.

3. Der Einfluß der Anregungsbedingungen in der erzeugenden Entladung auf die Natur des aktiven Stickstoffs[15]).

Ein kräftig nachleuchtender Stickstoff läßt sich nur erhalten, wenn man als erzeugende Entladung eine kondensierte Entladung nimmt. Orientierende Versuche zeigten uns, daß die Stärke des Nachleuchtens parallel geht mit der Größe der für die kondensierte Entladung benutzten Kapazität.

Mit der oben beschriebenen Methode der Hilfsentladung hatten wir nun ein einfaches Mittel in der Hand, um die Anwesenheit von Atomen und ihre Konzentrationsänderung zu bestimmen. Mit dieser Methode wird nun das Auftreten der Bogenlinien (und damit der Atome) in Abhängigkeit von der Größe der in der erzeugenden Entladung benutzten Kapazität untersucht. Das Ergebnis ist, daß die Intensität der Bogenlinien ebenso wie das Nachleuchten parallel geht mit der Größe der Kapazität. Die von uns benutzten Kapazitäten wurden von Bruchteilen von μF bis zu 8 μF variiert. Bei den Versuchen mit den größten Kapazitäten verwandten wir unabhängig von Wrede[16]) eine Versuchsanordnung, bei der der Kondensator von 8 μF durch Gleichstrom von 5000 V aufgeladen wurde und sich über eine Löschfunkenstrecke und ein Entladungsrohr in einzelnen Stößen entlädt. Hierbei erhält man in der erzeugenden Entladung fast nur das Funkenspektrum des Stickstoffatoms, die Banden des Moleküls treten weitgehend zurück.

Durch Anwendung von zwei Hilfsentladungen hintereinander konnten wir zeigen, daß dem Abschwächen des Nachleuchtens durch eine schwache elektrische Entladung parallel geht ein Abschwächen der Intensität der Bogenlinien (also der Atomkonzentration) in der zweiten Hilfsentladung, wenn die erste brannte. Die geschilderten, auf spektroskopischem Wege gefundenen Resultate über den Einfluß der Größe der Kapazität auf die Atomkonzentration stimmen völlig überein mit den von Wrede[16]) durch direkte Messung der Atomkonzentration mit dem Diffusionsspalt, also mit ganz anderer physikalischer Methode, gewonnenen Ergebnissen. Stärke des Nachleuchtens, Intensität der Bogenlinien und damit Konzentration an Stickstoffatomen gehen parallel der Größe der für die erzeugende Entladung benutzten Kapazität. Der genauere Zusammenhang soll durch quantitative Versuche festgestellt werden.

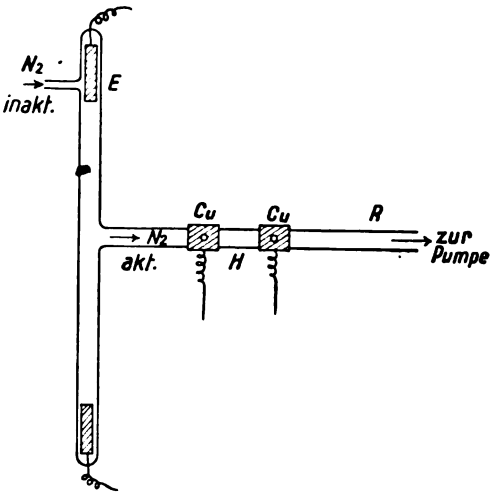


Fig. 2.

Bei der Rekombination der Stickstoffatome müssen nun aus theoretischen Gründen auch metastabile Stickstoffmoleküle entstehen, die sich im A-Zustand befinden und demgemäß 8 V Energie mehr besitzen als das normale Stickstoffmolekül. Von Kaplan[1]) ist ein Kriterium angegeben worden, das den Nachweis von metastabilen Molekülen gestatten soll. Kaplan erzeugte im aktivierten Stickstoff eine schwache Hilfsentladung mit Innenelektroden, die ihm die positive Säule lieferte. In dieser Entladung tritt im aktiven Stickstoff im Ultravioletten die 4. positive Gruppe auf, während im inaktiven Stickstoff nur die NO-Banden zu beobachten waren, die ungefähr an den gleichen Stellen des Spektrums liegen und im aktiven Stickstoff verschwinden. Kaplan zieht daraus den Schluß, daß die 4. positive Gruppe nur im aktiven Stickstoff auftritt und sieht darin einen Nachweis für metastabile Moleküle. Im inaktiven Stickstoff soll die Energie der Elektronen in der positiven Säule im allgemeinen zur Anregung der 4. positiven Gruppe nicht ausreichen, sind aber im Gas bereits energiereichere Produkte, die metastabilen 8 V-Moleküle vorhanden, so wird die Anregung der 4. positiven Gruppe auch durch die sonst zu kleine Anregungsenergie ermöglicht.

Wir benutzen im folgenden das Kaplansche Kriterium — das Auftreten der 4. positiven Gruppe als Nachweis für metastabile Moleküle — als Ar-

Digitized by Google

beitshypothese, um zu verfolgen, wie sich die Konzentration der metastabilen Moleküle ändert, wenn die Kapazität in der erzeugenden Entladung vergrößert wird. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt (die quantitativen Befunde sind durch Aufnahmen mit rotierendem Sektor und Photometerkurven sichergestellt):

Art der erzeugenden Entladung	Spektrum der erzeugenden Entladung	Spektrum der Hilfsentladung	
		negat. Glimmlicht	positive Säule
1. Keine Entladung		keine Bogenlinien	4. pos. Gruppe vorhanden, sehr stark überlagert von NO-Banden
2. Unkondensierte Entladung, gewöhnlicher Wechselstrom 300 mA positive Säule	1. u. 2. pos. Gruppe herrschen sehr stark vor. NO-Banden stark, 4. pos. Gruppe nicht zu beobachten, keine oder nur Spuren d. Bogenlinien	keine oder nur Spuren der Bogenlinien	4. pos. Gruppe verstärkt (um etwa 50% gegen 1.), NO-Banden etwas geschwächt
3. Kondensierte Entladung $\frac{1}{2}\,\mu$ F	Verschiebung der Hauptintensität in die neg. Gruppe, Funkenlinien von N^+, NO-Banden verschwunden, 4. pos. Gruppe vorhanden, starke Bogenlinien	starke Bogenlinien	4. pos. Gruppe gegen 2. wieder geschwächt (ungefähr gleich stark wie unter 1.), NO-Banden ganz verschwunden

Sieht man zunächst von der Diskrepanz ab, daß im Gegensatz zu Kaplan die 4. positive Gruppe bei uns bereits im inaktiven Stickstoff vorhanden ist, so ergibt sich aus der Tabelle das Folgende:

Während die Konzentration an Stickstoffatomen ebenso wie die Intensität des Nachleuchtens parallel mit der Größe der Kapazität ansteigt, existiert für die metastabilen Moleküle ein Maximum für den Fall, daß die erzeugende Entladung unkondensiert (oder nur ganz schwach kondensiert) ist. Die Konzentration an metastabilen Molekülen ist also am größten, wenn die Atomkonzentration verschwindend ist, sie wird bei größerer Atomkonzentration sogar kleiner. Dies zwingt zu der Annahme, daß die nachgewiesenen metastabilen Moleküle direkt aus der erzeugenden Entladung abgesaugt werden und daß ihre Zahl größer ist als die der durch Rekombination der Stickstoffatome sekundär gebildeten. Diese Auffassung erhält eine Stütze, wenn man sich das Verhalten des Spektrums der erzeugenden Entladung ansieht, aus dem Schlüsse auf die Entstehungsprozesse möglich sind. Die Verstärkung der Kapazität bewirkt in der erzeugenden Entladung einen Übergang von den Prozessen, die metastabile Moleküle liefern (Emission der 1. positiven Gruppe) zu den Prozessen, die einen Zerfall des Moleküls ermöglichen (Emission der 4. positiven Gruppe, negativen Gruppe, Funkenlinien) und Atome liefern. Daß nun gerade das Maximum der metastabilen Moleküle dort gefunden wird, wo in den Erregungsprozessen die Emission der 1. positiven Gruppe, die metastabile Moleküle liefert, vorherrscht, scheint uns die Sicherheit des Kaplanschen Kriteriums, das bei uns nur noch als Verstärkung der 4. positiven Gruppe erscheint, zu stützen. Völlig gesichert wird es erst sein, wenn Absorption durch metastabile Moleküle zwischen 10500 und 8500 Å nachgewiesen werden kann[17]), ein negatives Resultat würde aber noch nicht gegen die Kaplansche Deutung sprechen.

Der in der unkondensierten Entladung erzeugte Stickstoff, der als aktives Produkt hauptsächlich metastabile Produkte enthält, leuchtet kaum merklich nach.

Die Differenz, die zwischen Kaplan und uns über das Auftreten der 4. positiven Gruppe in aktivem Stickstoff besteht, haben wir experimentell aufklären können. Entscheidend ist die sehr kleine Stromstärke in der Hilfsentladung. Die 4. positive Gruppe tritt nämlich auch in der erzeugenden Entladung auf, wenn man mit der Stromstärke auf 10 mA zurückgeht, und wird bei noch kleineren Stromstärken noch deutlicher. Eine Entscheidung, ob die Intensität der 4. positiven Gruppe viel schwächer mit dem Strom ansteigt als die der NO-Banden, in deren Grund dann bei größerer Stromstärke die 4. positiven Gruppen verschwinden, oder ob die 4. positive Gruppe nur bei kleinerer Stromstärke wegen des höheren Potentialgradienten angeregt wird, kann erst durch Versuche entschieden werden, bei denen die NO-Banden fortgeschafft sind. Derartige Versuche mit Wasserstoff[18]) als Zusatz statt Sauerstoff und Wasserdampf sind in Angriff genommen. Vor ihrem Abschluß möchten wir von einer weiteren Diskussion über die Kaplanschen Versuche und über sein Kriterium zum Nachweis von metastabilen Molekülen absehen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß neben dem von Wrede[16]) durch Konzentrationsmessung mit dem Diffusionsspalt und dem von uns durch das Auftreten der Bogenlinien des Stickstoffatoms geführten Nachweis für Atome auch noch auf eine dritte, chemische Weise durch B. Lewis[19]) ihre Anwesenheit im aktiven Stickstoff sichergestellt wurde.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe einer spektroskopischen Methode zum Nachweis von instabilen Zwischenprodukten in reagierenden und aktivierten Gasen werden in aktiviertem Stickstoff außerhalb der erzeugenden Entladung Bogenlinien des Stickstoffatoms und somit die Existenz von Atomen nachgewiesen.

Digitized by Google

2. Die Abhängigkeit der Atomkonzentration von den Erzeugungsbedingungen des aktiven Stickstoffs wird mit dieser Methode untersucht. Konzentration der Atome sowie Intensität des Nachleuchtens gehen parallel mit der Größe der für die kondensierte Entladung benutzten Kapazität. Der atomreiche Stickstoff leuchtet sehr stark nach. Dem Abschwächen des Nachleuchtens durch eine milde Entladung geht parallel eine Herabsetzung der Intensität der Bogenlinien (der Atomkonzentration).

3. Setzt man das von Kaplan angegebene Kriterium zum Nachweis metastabiler Moleküle — das Auftreten der 4. positiven Gruppe in der positiven Säule der Hilfsentladung — als gültig voraus, so hat die Konzentration an metastabilen Molekülen ein Maximum, wenn die erzeugende Entladung unkondensiert oder ganz schwach kondensiert ist. Der so gewonnene Stickstoff, der als aktives Produkt hauptsächlich metastabile Moleküle enthält, leuchtet kaum merklich nach. Gewisse Schwierigkeiten der Deutung sollen durch weitere Versuche entschieden werden.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Literatur.

[1]) I. Kaplan, Phys. Rev. **33**, 189 (1929).
[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186 (1928).
[3]) K. T. Compton und I. C. Boyce, Phys. Rev. **33**, 145 (1929).
[4]) H. Sponer, Proceed. Nat. Acad. Sci. **13**, 100 (1927). F. Hund, Ztschr. Physik **51**, 759 (1928). R. S. Mulliken, loc. cit.
[5]) V. Kondratjew, Ztschr. Physik **38**, 346 (1926).
[6]) R. T. Birge, Nature 1. Dez. 1928. R. S. Mulliken, ebenda.
[7]) Saha und Sur, Philos. Mag. **48**, 421 (1924); R. T. Birge, Nature **114**, 642 (1924).
[8]) H. Sponer, Ztschr. Physik **34**, 622 (1925).
[9]) K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky, Ztschr. physikal. Chem. **127**, 385 (1927).
[10]) H. O. Kneser, Annal. Physik **87**, 717 (1928).
[11]) G. Cario und I. Kaplan, Nature **121**, 906 (1928).
[12]) Vgl. für die Einzelheiten: Z. Bay und W. Steiner, Ztschr. physikal. Chem. [B] **3**, 149 (1929).
[13]) C. Kiess, J. Opt. Soc. America **11**, 1 (1925).
[14]) G. Herzberg, Ztschr. Physik **49**, 512 (1928).
[15]) Vgl. die demnächst erscheinende ausführliche Mitteilung: Ztschr. physikal. Chem. [B].
[16]) E. Wrede, Ztschr. Physik **54**, 53 (1929).
[17]) Mit derartigen Absorptionsversuchen sind wir beschäftigt.
[18]) G. Herzberg, Ztschr. Physik **46**, 878 (1928).
[19]) B. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 27 (1928).

DISKUSSION.

Herr G. Schultze, Danzig. Ich möchte an den Herrn Vortragenden die Frage richten, ob von ihm quantitative Messungen vorgenommen wurden über die Größe des durch die Hilfsentladung erzeugten Mehr-Prozentsatzes angeregter Stickstoffmoleküle bzw. -atome.

Zwar bin ich mit ihm einig in der Überzeugung, daß diese Hilfsentladung, die er zur Gewinnung des Emissionsspektrums benötigt, nur einen geringen Beitrag liefern wird zu den Effekten, die durch die Hauptentladung hervorgerufen werden; gleichwohl meine ich, daß es erforderlich ist, die Größe dieses Betrages einigermaßen festzulegen, wenn anders die Methode quantitativen Charakter haben soll. Die gestellte Frage erscheint um so wichtiger, als Herr Steiner selbst betont, daß das Leuchten des Stickstoffs hinter der Hilfsentladung sehr schnell abklingt: m. E. ersieht man daraus, daß sie offenbar nicht ohne Einfluß auf das regelmäßige Abklingen des aktivierten Stickstoffes ist; diese Einflußlosigkeit ist aber Vorbedingung für die Auswertung der Versuche.

Ferner sei mir gestattet, auf die Frage des Wasserdampfzusatzes zum Stickstoff einzugehen. Herr Steiner gibt an, etwa 2% Wasserdampf dem Stickstoff zugesetzt zu haben und zu etwa 65% aktivierten Stickstoff gelangt zu sein. Nach einigen Versuchen am aktiven Wasserstoff, über die Herr Prof. v. Wartenberg und ich demnächst zu berichten hoffen, erscheint es mir als wahrscheinlich, durch eine geringe Steigerung des Prozentsatzes zugesetzten Wasserdampfes zu noch wesentlich höheren Ausbeuten zu gelangen. Bei der Aktivierung von Wasserstoff machen sich wenige Prozente Wasserdampf stärkstens bemerkbar, bis bei etwa 3, 4 oder 5% je nach den Apparatkonstanten das Maximum der Aktivierung erreicht ist, so daß eine weitere Steigerung ohne jeden Erfolg bleibt. Wir haben so beim aktiven Wasserstoff häufig eine fast völlige Aufspaltung auf diese Weise erreichen können und glauben, daß sich ähnliches auch beim aktiven Stickstoff erreichen lassen wird.

Antwort: Zu der ersten Frage möchte ich erwidern, daß wir bisher die Methode beim Stickstoff zu quantitativen Versuchen noch nicht benutzt haben. Die durch den Eingriff der Messung bewirkten Störungen lassen sich aber z. B. durch geeignete Kombination mehrerer solcher Hilfsentladungen experimentell auswerten.

Zu der zweiten Frage ist zu sagen, daß beim Stickstoff der Einfluß des Wasserdampfzusatzes ein ganz anderer zu sein scheint als beim Wasserstoff. Wir haben den Einfluß des Wasserdampfzusatzes nach der Intensität des Nachleuchtens beurteilt, das bei einigen Prozenten Wasserdampf ein Optimum zeigt. Weiterer Zusatz von Wasserdampf löscht das Nachleuchten aus. Wir haben aber den Einfluß des Wasserdampfes nicht näher untersucht, da es uns nur darauf ankam, für die Versuche eine reproduzierbare Bedingung ermittelt zu haben, die ein kräftiges Nachleuchten begünstigt.

Herr Bernard Lewis, U. A. S.: Nach mehreren Jahren experimenteller Arbeit hat man endlich im vergangenen Jahre zwei Methoden gefunden, die Existenz von Stickstoffatomen im Nachleuchten festzustellen. Die erste von mir aufgefundene ist chemischer Art, die zweite von dem Vortragenden aufgefundene beruht auf physikalischer Methode. Die Hypothese von Sponer, daß das Nachleuchten auf der Rekombination zweier normaler Stickstoffatome beruht, deren Reaktionswärme Anlaß zur Bildung eines angeregten Moleküles gibt, die dann die α-Banden aussendet, reicht heute allein nicht mehr aus, denn es ist kürzlich gezeigt worden, daß die Rekombinationswärme 9,5 V und nicht 11,4 V beträgt. Es ist klar, daß der Endzustand des Stickstoffmoleküles nach der Emission der α-Banden metastabil ist, da Quantenübergänge (Absorption und Emission) zwischen den X- und A Zuständen nicht beobachtet sind. Es ist daher möglich, die Anregung der Spektren anderer Elemente und Verbindungen durch aktiven Stickstoff zu erklären, und zwar in derselben Weise wie die Anregung der Spektren durch atomaren Wasserstoff, nämlich durch einen Dreierstoß zwischen zwei Atomen und einem dritten Körper. Durch Experimente über die Anregung der vierten positiven Stickstoffbanden im nachleuchtenden Stickstoff durch schwache Entladungen, glaubt Kaplan die Existenz metastabiler Moleküle gezeigt zu haben. Kaplan und Cario haben angenommen, daß das Nachleuchten von Energieübertragung durch Resonanz her

Digitized by Google

rührt, und zwar von einem metastabilen Stickstoffatom (3,56 V) und einem metastabilen Molekül (8,0 V), die ein angeregtes Molekül von 11,56 V bilden. Die Annahme muß aber noch bewiesen werden. Es ist nicht unmöglich, daß ein Dreierstoß zwischen zwei Stickstoffatomen und einem metastabilen Stickstoffatom für die Bildung eines emittierenden Stickstoffmoleküls verantwortlich zu machen ist. Es scheint, daß die Methode des Herrn Vortragenden eine Entscheidung herbeiführen konnte. Es mußte ein Strom angeregter Moleküle, der kein Nachleuchten zeigt, mit einem Strom von Atomen, der ein Nachleuchten zeigt (das nicht von der Bildung von metastabilen Molekülen aus Atomen herrührt, der ein Prozeß, wie ihn Kaplan und Cario angeben, folgt), zusammengebracht werden. Wenn die Hypothese von Kaplan und Cario richtig ist, müßte die Stelle, wo die Ströme zusammentreten, ein stärkeres Nachleuchten zeigen.

Herr E. Tiede, Berlin: Ich möchte fragen, ob nur der auf Atome zurückzuführende „aktive Stickstoff" das bekannte Nachleuchten zeigt, der aus angeregten Molekülen bestehende aber dunkel ist?

Antwort: Der aus metastabilen Molekülen bestehende Stickstoff leuchtet kaum merklich nach; bei deutlichem Nachleuchten sind auch stets Atome nachweisbar. Ihre Gegenwart scheint also für den Nachleuchtprozeß erforderlich zu sein, wie auch das Parallelgehen von Atomkonzentration und Intensität des Nachleuchtens zeigt.

Herr Beutler, Dahlem: Welche Intensitätsverschiebungen sind, bitte, bei den beiden verschiedenen Entladungsformen gefunden worden, für die Atome und die Moleküle und wie hoch liegen, bitte, die Ausgangsterme?

Antwort: Ist die erregende Entladung unkondensiert, so ist in der Hilfsentladung die 4. positive Gruppe, deren Auftreten nach Kaplan die Existenz metastabiler Moleküle beweist, maximal verstärkt, während die Bogenlinien des Stickstoffatoms fehlen. Macht man die erzeugende Entladung kondensiert $\left(\frac{1}{2}\,\mu\mathrm{F}\right)$, so ist die 4. positive Gruppe schwächer als bei der unkondensierten Entladung, die roten Bogenlinien treten sehr kräftig auf.

Der Ausgangsterm müßte beim Molekül der A(8 V)-Terme sein, falls die Kaplansche Annahme zutrifft, beim Atom handelt es sich um Anregung aus dem Grundzustand oder aus den metastabilen Zuständen von 2,37 und 3,56 V.

Herr Walter Meidinger-Berlin-Charlottenburg:

DIE BROMIERUNG DES BENZOLS UNTER MITWIRKUNG DES LICHTES ALS KATALYSATOR.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung einer möglichst einfachen photochemischen Reaktion in flüssiger Phase in Abhängigkeit von allen in Frage kommenden Faktoren. Eine geeignete Reaktion fand sich in der Photobromierung des Benzols. Hier waren vier wichtige Bedingungen erfüllt:

1. Das System erschien für eine Aufklärung der Kinetik bei der Photobromierung nicht zu kompliziert.

2. Die Reaktion läßt sich durch photometrische Bestimmung der Abnahme der Bromkonzentration leicht quantitativ verfolgen.

3. Das Benzol ließ sich leicht in solcher Reinheit beschaffen, daß die Reaktion bei Verwendung verschiedener Produkte gleichartig verlief.

4. Die Dunkelreaktion ist (bei normaler Temperatur von 20° C) zu vernachlässigen.

Die Versuchsapparatur bestand aus den folgenden vier Hauptteilen:

1. Lichtquelle,

2. Thermosäule und Galvanometer zur Bestimmung der absorbierten Lichtenergie im absoluten Maß ($h\nu$),

3. Photometriereinrichtung zur quantitativen Bestimmung des Broms,

4. Reaktionsgefäß.

Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe verwendet, aus deren Licht wie üblich durch Filter möglichst monochromatisches Licht verschiedener Wellenlänge ausgeblendet wurde.

Bei den Energiemessungen leistete ein Schleifengalvanometer von Zeiss in Verbindung mit einer Mikrothermosäule nach Moll gute Dienste. Thermosäule und Galvanometer wurden nach der bekannten Methode von Gerlach auf die Hefnerkerze geeicht.

Photometriert wurde mit einem Polarisationsphotometer nach Martens gegen eine grüne Lichtquelle (Enger Spektralbezirk bei 520 $\mu\mu$).

Als Reaktionsgefäß diente eine Quarztrog in Form eines Quaders. Belichtet wurde die Breitseite des Troges. Photometriert wurde in der Längsrichtung[1]).

Die Untersuchung der Reaktion gliedert sich in acht Abschnitte:

1. Untersuchung des Einflusses der C_6H_6-Konzentration. (Als Verdünnungsmittel diente $C \cdot Cl_4$.)

2. Untersuchung des Einflusses des HBr. (Bei der Photobromierung entsteht HBr.)

3. Untersuchung des Einflusses der Lichtintensität.

4. Untersuchung des Einflusses der Temperatur.

5. Untersuchung des Einflusses der Bromkonzentration.

6. Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge des absorbierten Lichtes.

Schließlich ist für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus noch die

7. Ermittlung der Reaktionsprodukte und die

8. Untersuchung der Dunkelreaktion

von Wichtigkeit.

Betreffs der allgemeinen Versuchsbedingungen ist hervorzuheben, daß die Bromkonzentration 1 bis 2 mg · cm^{-3} und die absorbierte Lichtintensität 0,7 H.-K. im Durchschnitt betrug. Die Versuche

[1]) Betr. Einzelheiten vgl. die ausführliche Arbeit, die in der Ztschr. physikal. Chem. erscheinen wird.

Digitized by Google

wurden im allgemeinen mit blauem Licht ($\lambda = 436\,\mu\mu$) ausgeführt. Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit galt das Produkt

Quantenäquivalent $\times$ absorbierte H.-K.

Das Quantenäquivalent änderte sich unter den verschiedenen Versuchsbedingungen von dem maximalen Wert von 5,5 (reines Benzol, $t = 20^0$ C) bis zu dem kleinsten von 0,01. (Benzol: $C \cdot Cl_4 = 1 : 5000$.)

Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatten die Variationen in den Abschnitten 1 bis 4, während sich die Reaktion von der Bromkonzentration und der Wellenlänge des absorbierten Lichtes ($\lambda = 436\,\mu\mu$; $551\,\mu\mu$; $577\,\mu\mu$) als unabhängig erwies. Die Dunkelreaktion kann vernachlässigt werden.

Als Bildungsprodukte wurden nachgewiesen Bromwasserstoff und ein fester Körper. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der Bromierung des Benzols entstehen können:

1. Bromwasserstoff,
2. C_6H_5Br,
3. $C_6H_6Br_6$ (Hexabromcyclohexan).

Während die ersten beiden Produkte sich bei „langsamer" Einwirkung des Broms auf das Benzol (im zerstreuten Licht) bilden, entsteht $C_6H_6Br_6$ vornehmlich im Sonnenlicht. Der gefundene feste Körper ist daher als $C_6H_6Br_6$ anzusehen, zumal seine Kristallstruktur mit der des $C_6H_6Br_6$ übereinstimmte.

Die Einwirkung des Broms auf das Benzol kann also offenbar erstens in einer Substitution, und zweitens in einer Addition nach Aufspaltung des Benzolringes bestehen. Daß tatsächlich auch eine Addition stattfindet, wird durch den Befund der quantitativen Bestimmung der HBr-Bildung bewiesen. Es wird nämlich stets weniger HBr gefunden, als der Hälfte des verschwundenen Broms entspricht.

Weiter deutet die Hemmung der Reaktion durch HBr auf ein photochemisches Gleichgewicht hin, wie es von Bodenstein[1]) bzw. Herzfeld und Polanyi bei der Bromwasserstoffbildung in gasförmiger Phase gefunden wurde.

Nach allen diesen Resultaten scheint die Aufstellung des folgenden Reaktionsschemas begründet:

$$\begin{aligned} Br_2 + h\nu &= Br + Br \\ K_1 C_6H_6 + Br &= C_6H_5' + HBr \\ K_2 C_6H_5 + Br_2 &= C_6H_5Br + Br' \\ K_3 C_6H_5 + HBr &= C_6H_6 + Br_2 \\ K_4 C_6H_6 + 2\,Br &= C_6H_6Br_2'''' \\ C_6H_6Br_2'''' + 2\,Br_2 &= C_6H_6Br_6 \end{aligned}$$

oder auch

$$\begin{aligned} C_6H_6Br_2'''' + 2\,HBr &= C_6H_8Br_4 \\ K_5 Br + Br &= Br_2 . \end{aligned}$$

[1]) M. Bodenstein und Lütkemeyer, Ztschr. physikal. Chem. **114**, 208 (1925) (dort auch weitere Literatur).

K_1, K_2, K_3, K_4 und K_5 bedeuten die Reaktionskonstanten der einzelnen Teilreaktionen.

Es ist hervorzuheben, daß in dem Reaktionsschema die Reaktion mit k_4 in Anlehnung an die Versuchsresultate als trimolekulare Reaktion ad hoc angesetzt wurde. Dieses Vorgehen scheint kinetisch betrachtet zunächst sehr gezwungen und sehr wenig wahrscheinlich dem wirklichen Mechanismus entsprechend. Doch kommt man einer Vorstellung näher, wenn man bedenkt, daß das Brom in Lösungen, wie sie hier vorliegen, sicher zum großen Teil solvatisiert ist, d. h. an den C_6H_6 bzw. CCl_4-Molekülen angelagert ist. Die Aufspaltung eines Br_2-Moleküls bei Absorption eines $h\nu$ würde dann z. B. auf einem C_6H_6-Molekül stattfinden, so daß also die Reaktion zweier Bromatome mit dem C_6H_6-Molekül nicht mehr unwahrscheinlich scheint.

Die Forderung des Gleichgewichtszustandes wird definiert durch die Beziehungen:

$$\frac{dBr}{dt} = -\frac{dBr}{dt}$$

und

$$\frac{dC_6H_5'}{dt} = -\frac{dC_6H_5}{dt} .$$

Für $-\frac{dBr_2}{dt}$, also für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit, folgt aus dem Reaktionsschema mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehungen eine Gleichung, in der durch einfache Rechenoperationen alle unbekannten Konzentrationen wie [Br] oder $[C_6H_5]$ durch meßbare Größen ausgedrückt sind:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dBr_2}{dt} = \frac{K_1 [C_6H_6][Br_2]}{[Br_2] + \frac{K_3}{K_2}[HBr]} \cdot \sqrt{\frac{J}{K_4 [C_6H_6] + K_5}} \\ + \frac{3\,K_4 [C_6H_6] \cdot J}{K_4 [C_6H_6] + K_5} \left(\frac{[Br_2]}{[Br_2] + [HBr]} \right) . \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Für das Anfangsstadium, wo $[HBr] = 0$, geht (1) über in:

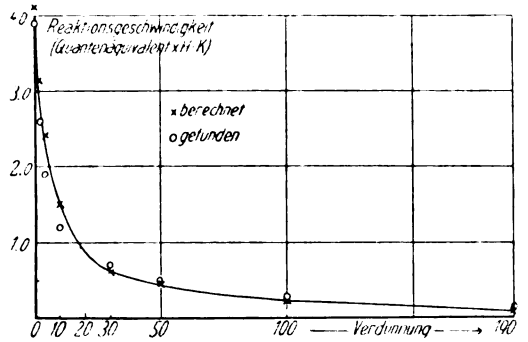
$$\left.\begin{aligned} \lim_{HBr=0} -\frac{dBr_2}{dt} = K_1 [C_6H_6][Br_2] \sqrt{\frac{J}{K_4 [C_6H_6] + K_5}} \\ + \frac{3\,K_4 [C_6H_6] \cdot J}{K_4 [C_6H_6] + K_5} . \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Konstanten K_1, K_4 und K_5 ergaben sich durch Angleichung an die Benzol-Konzentrationskurve nach der Newtonschen Näherungsmethode zu:

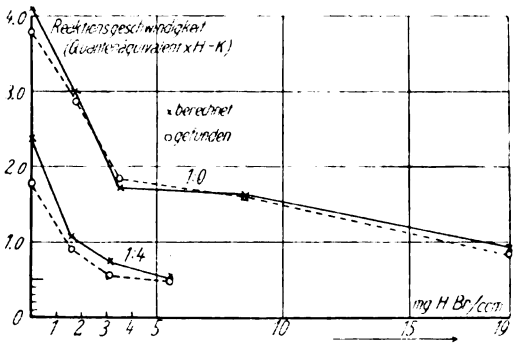
$$\begin{aligned} K_1 &= 0{,}0062 , \\ K_4 &= 0{,}0043 , \\ K_5 &= 0{,}43 , \end{aligned}$$

wenn die Konzentrationen in $mg \cdot cm^{-3}$, die Intensität des absorbierten Lichtes in H.-K. und die Reaktionsgeschwindigkeit $\left(-\frac{dBr_2}{dt}\right)$ in Quantenäquivalent $\times$ H.-K. gerechnet wird. Aus der Brom-

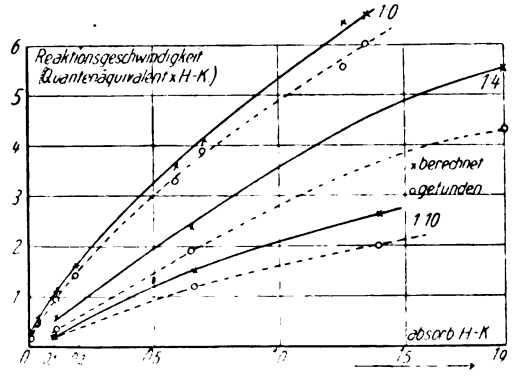
Digitized by Google



Abhängigkeit der Photobromierungsgeschwindigkeit von der Benzolkonzentration.
Fig. 1.



Abhängigkeit der Photobromierungsgeschwindigkeit von der HBr-Konzentration.
Fig. 2.

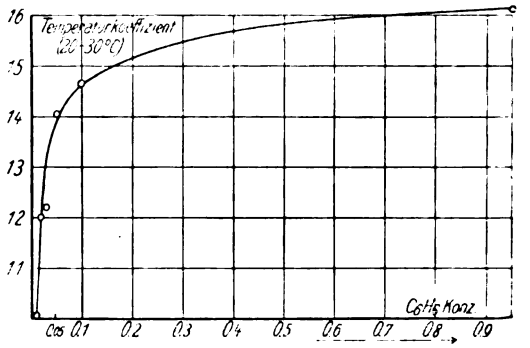


Abhängigkeit der Photobromierungsgeschwindigkeit von der adsorbierten Licht-Intensität.
Fig. 3.

wasserstoffkurve ergab sich $\frac{K_3}{K_2} = 0{,}29$. Es sei bemerkt, daß die Werte für die Konstanten nur relative und nicht absolute Bedeutung haben!

Aus der Gleichung (2) ist ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Anfangsstadium, unabhängig von der Br_2-Konzentration sein muß, in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Tatsachen.

In den Fig. 1 bis 3 sind die experimentell ermittelten Reaktions-Geschwindigkeitskurven bei Variation



Abhängigkeit des Temperatur-Koeffizienten von der C_6H_6-Konzentration.
Fig. 4.

1. der Konzentration des C_6H_6,
2. der Konzentration des HBr,
3. der Lichtintensität

den mit Hilfe der Gleichungen (1) bzw. (2) berechneten Kurven gegenübergestellt.

Wie zu ersehen ist, werden die Versuchsergebnisse weitgehend durch die Gleichungen (1) bzw. (2) wiedergegeben. Größere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment machen sich bei Gegenwart von viel HBr in sehr verdünnten Systemen bemerkbar. Sie sind jedoch, wie aus verschiedenen Anzeichen zu folgern ist, sicher auf eintretende Sekundärreaktionen zurückzuführen. Auch wird die vereinfachte Behandlung der Additionsvorgänge, wie sie im Reaktionsschema bzw. in den Reaktionsgleichungen zum Ausdruck kommt, zu Differenzen zwischen Versuchsdaten und Berechnung führen können (vgl. z. B. Fig. 3).

Die Variation der Temperatur ergab bei reinem Benzol eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 1,6 pro 10^0 C. Dieser Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Verdünnung entsprechend Fig. 4 ab.

Bei Verdünnung von 1:100 ist kaum noch ein Temperatureinfluß zu bemerken.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist erklärlich, da die beiden Einleitungsreaktionen

$$C_6H_6 + Br = C_6H_5' + HBr - 2000,$$
$$C_6H_6 + 2\,Br = C_6H_6Br_2''''$$

endotherm sind. Die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Verdünnung ist am einfachsten zu erklären, wenn auch für die exotherme Reaktion

$$Br + Br = Br_2$$

eine Temperaturbeeinflussung angenommen wird[1]). Da bei großen Verdünnungen die Rückbildung des Br zu Br_2 immer erheblicher wird, wäre dann

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. — Die inzwischen erschienenen Arbeiten von W. Jost und G. Jung, sowie von W. Jost (Ztschr. physikal. Chem. Abt. B **3**, Mai 1929, S. 83—127 zeigen, daß die Deutung der Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten in der gegebenen Weise nicht aufrechterhalten werden kann.

Digitized by Google

auch die Temperatur relativ von immer größerem Einfluß auf die Rückbildung, so daß schließlich die Beschleunignng der Rückbildung die Beschleunigung der eigentlichen Reaktion aufwiegt.

Diese Andeutung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion

$$Br + Br = Br_2,$$

die bei einer endothermen Reaktion eigentlich nicht auftreten sollte, steht im Einklang mit dem Befund Bodensteins[1]), daß die Stoßausbeute der Reaktion nur einem Bruchteil aller stattfindenden Stöße entspricht.

Nach allen diesen Ergebnissen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Vorstellung eines photochemischen Gleichgewichtes, wie es bisher allein für die HBr-Bildung in gasförmiger Phase mit Erfolg für die Deutung des Reaktionsmechanismus angenommen wird, auch für photochemische Reaktionen in flüssiger Phase von Bedeutung ist.

[1]) M. Bodenstein, loc. cit.

BERICHT DES VORSTANDES FÜR DIE XXXIV. HAUPTVERSAMMLUNG IN BERLIN AM 8. bis 12. MAI 1929.

(Abgeschlossen am 27. April 1929.)

Mitgliederzahl. Unter Berücksichtigung der Zu- und Abgänge, die seit dem 4. Mai 1928 eingetreten sind:

Zugänge an Mitgliedern 144
Abgänge an Mitgliedern 60

gehören unserer Gesellschaft zurzeit 951 Mitglieder an, unter denen sich 3 Ehrenmitglieder und 13 lebenslängliche Mitglieder befinden. Die Mitgliederzahl ist in erfreulichem Wachstum begriffen, und es wird um weitere Werbung für die Gesellschaft gebeten.

Die Gesellschaft hatte an Verlusten durch den Tod zu beklagen: Herrn Direktor Dr. phil. Constantin Krauß, Köln (gest. 16. Mai 1928), Herrn C. L. R. Menges, Scheveningen (gest. 30. Mai 1928), Herrn Dr. Mollwo F. Perkin, London (gest. 24. Mai 1928), Herrn Generaldirektor Oscar Birger Carlson, Stockholm (gest. 27. August 1928), Herrn Geheimrat Professor Dr. phil. et med. Dr. Ing. e. h. Theodor Paul, München (gest. 30. September 1928), Herrn Professor Dr. G. Preuner, Kiel (gest. 9. Oktober 1928), Herrn Professor Dr. Edmund Hoppe, Göttingen und Herrn Dr. Gustav Adolf Stephan, Dahlhausen.

Ehrentage von Mitgliedern. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft konnte während des Berichtjahres beglückwünschen: Herrn Professor Dr. A. Coehn, Göttingen, zum 65. Geburtstag (2. August 1928); Herrn Geheimrat Dr. Dr. Ing. e. h. Wilhelm Ostwald, Großbothen, zum 75. Geburtstag (2. September 1928); Herrn Geheimrat Professor Dr. K. Elbs, Gießen, zum 70. Geburtstag (13. Sept. 1928); Herrn Professor Dr. phil. Dr. med. h. c. Georg Bredig, Karlsruhe, zum 60. Geburtstag (1. Oktober 1928); Herrn Geheimrat Professor Dr. phil. Dr. Ing. e. h. Dr. d. Landw. e. h. Fritz Haber, Berlin, zum 60. Geburtstag (9. Dezember 1928).

Bei folgenden Veranstaltungen nahm der Vorstand Gelegenheit, die Glückwünsche und Grüße der Gesellschaft durch besondere Vertreter übermitteln zu lassen: 29. Mai bis 3. Juni 1928, Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker e. V. (durch Herrn Mittasch); 4. bis 6. Juni 1928, Jahrhundertfeier der Technischen Hochschule in Dresden (durch Herrn Tammann); 17. bis 19. Juni 1928, Tagung des Verbandes Deutscher Elektrotechniker zu Berlin (durch Herrn Erlwein); 23. bis 26. Juni 1928, 10. Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Dortmund (durch Herrn Heinrich); 6. bis 8. Juli 1928, Liebig-Wöhler-Feier in Darmstadt-Gießen (durch Herrn Mittasch und Herrn Buchner); 17. Juli 1928, 25jährige Jubiläumsfeier der Nederlandschen Chemischen Vereeniging, Haarlem (durch Herrn Bodenstein); 15. bis 22. September 1928, 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Hamburg (durch Herrn Mittasch); 9. Nov. 1928, 25jähriges Jubiläum der Faraday Society in London (durch Herrn Fajans); 15. bis 17. November 1928, 10. Glastechnische Tagung zu Berlin (durch Herrn Eitel); 15. November 1928, Fachtagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde zu Berlin (durch Herrn Guertler); 22. bis 24. November 1928, Jahresversammlung des Reichsausschusses für Metallschutz zu Berlin (durch Herrn Tödt); 29. Nov. 1928, Hochschultagung des Vereins Deutscher Ingenieure zu Dresden (durch Herrn Foerster).

Vorstand und Ständiger Ausschuß. Gelegentlich der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in München vom 17. bis 20. Mai 1928 wurde Herr Bodenstein-Berlin zum ersten Vorsitzenden gewählt. Zum Schatzmeister wurde Herr Buchner-Hannover-Kleefeld wiedergewählt. Für die ausscheidenden Herren Luther, Pistor und Strauß wurden die Herren Fajans, Goerens und Specketer in den Ausschuß berufen, Herr Skaupy wurde wiedergewählt.

Der Ständige Ausschuß setzt sich danach in dem laufenden Jahre wie folgt zusammen: 1. Vorsitzender: Herr Bodenstein-Berlin, 2. Vorsitzender: Herr Mittasch-Ludwigshafen, Schatzmeister: Herr Buchner-Hannover-Kleefeld, Beisitzer: Herr Fajans-München, Herr Specketer-Griesheim, Herr Bredig-Karlsruhe, Herr W. Biltz-Hannover, Herr Lorenz-Frankfurt a. M., Herr Skaupy-Berlin,

Digitized by Google

Herr Kühne-Wiesdorf Niederrhein, Herr Gaus-Ludwigshafen a. Rh., Herr Stock-Karlsruhe i. B., Herr Engelhardt-Charlottenburg, Herr Rohn-Hanau, Herr Goerens-Essen, Herr Wöhler-Darmstadt; Berater: Herr Haber-Berlin, Herr Erich Müller-Dresden. Ständige Mitglieder: Herr Ostwald-Großbothen, Herr Nernst-Berlin, Herr Le Blanc-Leipzig, Herr Elbs-Gießen, Herr Foerster-Dresden, Herr Bernthsen-Heidelberg, Herr Tammann-Göttingen.

Rechnungsprüfer sind zurzeit die Herren Erlwein-Berlin, Wolf Joh. Müller-Wien, Lessing-Nürnberg, Weil-Essen.

Der Ständige Ausschuß tagte während der Berichtszeit zu München am 17. Mai 1928 gelegentlich der Hauptversammlung und am 1. Dezember 1928 zu Berlin.

Mitgliedsbeiträge. Der Mitgliedsbeitrag beträgt nach wie vor für Deutschland, Österreich, Danzig, Memelgebiet 30 RM. und für das Ausland 32 RM.

Ausbau der Zeitschrift. Zur Förderung der Bestrebungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, ihr Organ, die Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie ständig nach Umfang und Inhalt auszubauen, stehen dank der Gewährung einer beträchtlichen Unterstützung seitens der Adolf Baeyer-Gesellschaft nunmehr reichere Mittel zur Verfügung, so daß sich schon in diesem Jahre eine wesentliche Erweiterung der Zeitschrift vornehmen läßt. Neben Originalabhandlungen werden auch größere zusammenfassende Aufsätze referierenden Inhalts aus der Feder namhafter Fachmänner erscheinen, die den Lesern der Zeitschrift Überblicke über wichtige Entwicklungen auf dem Gebiete der Elektrochemie und der angewandten physikalischen Chemie in monographischer Form bringen soll.

Der Ausbau der Zeitschrift wirkte sich bereits dahin aus, daß die Vorträge der Münchener Hauptversammlung — einem vielfach geäußerten Wunsche der Autoren entsprechend — beschleunigt erscheinen konnten, und zwar in einem einzigen stattlichen September-Heft (247 Seiten 4^0 mit 133 Abbildungen und Diagrammen sowie zahlreichen Tabellen). Das September-Heft wurde auch als Separatum im besonderen Umschlag herausgebracht und ist einzeln käuflich (Preis 12 RM.).

Nachrichtenteil. Dem Nachrichtenteil der Zeitschrift wird besondere Aufmerksamkeit zugewandt, namentlich auch im Hinblick darauf, daß unser Verein in nahe Beziehungen zu ausländischen Gesellschaften getreten ist oder in kürzester Zeit treten wird, worüber weiter unten zu berichten ist.

Veranstaltungen der befreundeten Gesellschaften werden mit Angabe des jeweiligen Tagungsprogramms in diesem Teil unseres Organs veröffentlicht. Hier finden auch Aufnahme die mit jenen Gesellschaften geschlossenen und zu schließenden Verträge oder Sonderabkommen, die gegenseitige Vergünstigungen für die Mitglieder zur Folge haben. Auch alles sonst Wissenswerte aus den befreundeten Vereinen findet im Nachrichtenteil Erwähnung.

Der Nachrichtenteil enthält u. a. weiterhin Mitteilungen über: Versammlungen und Versammlungsberichte, Vereinsnachrichten (unter diesen auch Zusammenstellung der Eingänge von Zeitschriften usw. bei der Redaktion und Geschäftsstelle der D. B. G.), Hochschul- und Personalnachrichten u. a. m.

Abhandlungen der D. B. G. Bis auf weiteres sind die Abhandlungen der D. B. G. für unsere Mitglieder zu einem Pauschalbetrage von 10 RM. erhältlich (bisheriger Verkaufspreis im Buchhandel 30,50 RM.). Als neue Abhandlung wird demnächst erscheinen: Nr. 10 „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten", 2. Ergänzungsheft zu Nr. 5, gesammelt und bearbeitet im Auftrage der D. B. G. von Carl Drucker.

Anzeigenteil der Zeitschrift. Wir bitten unsere Mitglieder dringend, den Anzeigenteil der Zeitschrift für Elektrochemie durch Überweisung von Aufträgen zu unterstützen. Die Bedingungen werden durch den Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3 auf Anfrage mitgeteilt.

Mitgliederverzeichnis. Abschließend mit dem 31. August 1928 konnten wir im verflossenen Jahre ein neues Mitgliederverzeichnis, zugleich Adreßbuch für die physikalisch-chemische Industrie, zum Erscheinen bringen. Das Mitgliederverzeichnis ist sämtlichen Mitgliedern kostenlos zugestellt worden. Um Mitteilungen von Adressenänderungen wird gebeten.

Verband Deutscher Chemischer Vereine. Wie im Nachrichtenteil des Märzheftes 1929 berichtet, hat sich die Deutsche Bunsen-Gesellschaft mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft und dem Verein Deutscher Chemiker e. V. zwecks Erleichterung der Zusammenarbeit, **zur Vertretung gemeinsamer Interessen,** z. B. bei internationalen Anlässen, zu einem Verband Deutscher Chemischer Vereine zusammengeschlossen. Die Satzung findet sich an der obenerwähnten Stelle.

Beziehungen der D. B. G. zu andern (ausländischen) Gesellschaften. Im Novemberheft konnten wir die Mitteilung machen, daß ein Abkommen zwischen der American Electrochemical Society (A. E. S.) und der D. B. G. geschlossen wurde, das den beiderseitigen Mitgliedern bei Erwerbung der Mitgliedschaft in dem befreundeten Vereine erhebliche Vergünstigungen gewährt. Wir wiederholen unsere im Märzheft 1929 ausgesprochene Bitte an die Mitglieder der D. B. G., recht zahlreich von diesen Vergünstigungen Gebrauch zu machen, indem sie die Mitgliedschaft der A. E. S. erwerben.

Ein ähnliches Abkommen mit der Faraday Society steht unmittelbar vor seinem Abschluß.

Hauptversammlung 1930. Über den Ort

Digitized by Google

dieser Hauptversammlung wird gegebenenfalls auf der diesjährigen Tagung, spätestens aber in der Wintersitzung des Ständigen Ausschusses entschieden.

Bilanz 1928.

Aktiva.		Passiva.	
Postscheckkonto	RM. 4593,16	Kreditoren-Konto	RM. 11459,44
Kassa-Konto	„ 367,43	Saldo am 31. 12. 1928	„ 65039,15
Bank-Konto	„ 34529,—		
Effekten	„ 37007,—		
Eigentum d. Zeitschrift für Elektrochemie	„ 1,—		
Mobilien	„ 1,—		
	RM. 76498,59		RM. 76498,59

Gesamt-Einnahmen und -Ausgaben im Jahre 1928.

Einnahmen		Ausgaben	
Saldovortrag aus 1927	RM. 15564,11	Bank-Konto	RM. 3264,58
Mitgliedsbeiträge	„ 38477,74	Verwaltung	„ 11797,76
Spende zum Ausbau der Zeitschrift	„ 8000,—	Literarische Unternehmungen	„ 6339,92
		Hauptversammlung	„ 950,—
		Stipendien für Studenten	„ 200,—
		Saldo	„ 39489,59
	RM. 62041,85		RM. 62041,85

Voranschlag für 1929.

Einnahmen:	Beiträge In- und Ausland	RM. 26500,—	
	Spenden	„ 8000,—	RM. 34500,—
Ausgaben:	Verwaltungs- und Bürokosten	RM. 11000,—	
	Drucksachen	„ 1000,—	
	Beiträge für verschiedene Gesellschaften	„ 1500,—	
	Stipendien	„ 1000,—	
	Für Erweiterung der Zeitschrift	„ 15000,—	
	Unvorhergesehenes	„ 1000,—	
	Zur Verfügung des Ständigen Ausschusses	„ 4000,—	RM. 34500,—

GESCHÄFTLICHE SITZUNG

am Sonnabend, den 11. Mai 1929 zu Berlin.

Herr Bodenstein: Meine Damen und Herren! Ich eröffne die geschäftliche Sitzung und danke Ihnen für Ihr zahlreiches Erscheinen.

Der Bericht des Vorstandes liegt in der üblichen Weise gedruckt vor, ich darf darauf verzichten, ihn vorzulesen. Nur ein paar Bemerkungen:

Zu Punkt 1. Die Mitgliederzahl beträgt heute 951; sie ist in regelmäßigem Ansteigen begriffen. Wir haben bei dieser Tagung sehr viele Gäste gehabt, die nicht unserer Gesellschaft angehören; das wird ein werbendes Moment sein. Natürlich haben wir, wie jedes Jahr, auch schwere Verluste unter den Mitgliedern gehabt: die Herren C. Krauß, Köln; C. L. R. Menges, Scheveningen; M. F. Perkin, London, O. B. Carlson, Stockholm; Th. Paul, München; G. Preuner, Kiel; E. Hoppe, Göttingen und G. A. Stephan, Dahlhausen.

Wir gedenken der Verstorbenen mit aufrichtiger Trauer.

Zu dem, was über Ehrentage der Mitglieder gesagt ist, habe ich nichts zu bemerken.

Zu dem Kapitel „Ständiger Ausschuß". Es sind wie üblich einige Neuwahlen vorzunehmen. Aus dem Ständigen Ausschuß scheiden mit dem heutigen Tage satzungsgemäß aus: die Herren Bredig, Kühne, Lorenz, Rohn, Stock und Wöhler, die nicht wiedergewählt werden können. Wiederwählbar sind die Herren Biltz, Engelhardt und Gaus. Diese Herren wiederzuwählen, schlagen wir vor. Da sich kein Widerspruch erhebt, sind diese Herren wiedergewählt.

Die anwesenden Herren Biltz und Engelhardt nehmen die Wahl an; Herr Gaus wird schriftlich benachrichtigt werden.

Herr Stock scheidet aus und ist satzungsgemäß nicht wiederwählbar. Herr Stock ist das Bindeglied zwischen dem Verein deutscher Chemiker und uns; wir legen Wert darauf, ihn im Ständigen Ausschuß zu behalten. Wir haben mehrfach in solchen Fällen den Ausweg gefunden, diese ausscheidenden Herren als Berater des Ständigen Ausschusses zu wählen, und ich möchte vorschlagen, daß wir Herrn Stock bitten, die Wahl als Berater anzunehmen. Da sich kein Widerspruch erhebt, ist dieses als genehmigt anzusehen.

Als Ersatz für die ausscheidenden Herren

Digitized by Google

Bredig, Lorenz, Stock und Wöhler aus der Wissenschaft schlägt der Ständige Ausschuß vor, die Herren Eucken, Grube, Roth und Trautz zu wählen. Da sich kein Widerspruch erhebt, ist dieses als genehmigt anzusehen. Für die Herren Kühne und Rohn aus der Technik ist der Vorschlag des Ständigen Ausschusses, die Herren Bergius und Eggert zu wählen. Auch hier erhebt sich kein Widerspruch. Somit ist diese Wahl angenommen.

Zu Punkt Mitgliedsbeiträge ist gar nichts zu bemerken.

Zum Ausbau der Zeitschrift möchte ich einige Worte sagen.

Sie haben ja alle die Zeitschrift regelmäßig in Händen, und wie Sie bemerkt haben, ist eine ganz erhebliche Vermehrung des Inhalts eingetreten. Die Zeitschrift ist in einem sehr befriedigenden Aufblühen begriffen. Wir haben dafür verschiedenen Stellen zu danken, dem Herausgeber, Herrn Erich Müller, und dem Verlag Chemie, der uns verständnisvoll dabei unterstützt hat. Ganz besonderer Dank gebührt Herrn Mittasch, unter dem dieser Aufstieg in Gang gekommen ist und unter dessen sehr tätiger Mitwirkung er vor sich geht. Ich darf Herrn Mittasch ganz besonderen Dank für seine Bemühungen aussprechen; ich schlage vor, diesem Dank dadurch Ausdruck zu geben, daß außer den Herren Elbs, Foerster, Haber, Le Blanc, v. Wartenberg als Herausgeber neben dem aktiven Redakteur auch der Name des Herrn Mittasch auf der Zeitschrift erscheinen soll, und nach unseren Besprechungen im Ständigen Ausschuß darf ich annehmen, daß Herr Mittasch damit einverstanden ist. Der Vorschlag wird durch Akklamation angenommen.

Abhandlungen der D. B. G. Ich habe die Mitteilung zu machen, daß von der Potentialsammlung ein umfangreiches Ergänzungsheft „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten" — von Herrn Drucker bearbeitet — herausgekommen ist. Der Preis steht noch nicht fest, wird aber in allernächster Zeit mitgeteilt werden. Er wird in solchen Grenzen gehalten werden, daß ein guter Absatz möglich ist.

Beziehungen der D. B. G. zu anderen Gesellschaften. Es ist schon im Novemberheft Mitteilung gemacht worden, daß mit der A. E. S. ein Abkommen geschlossen wurde. Die Einzelheiten dieses Abkommens sind bereits bekanntgegeben worden; ich darf unsere Mitglieder darauf verweisen und vorschlagen, daß sie von dieser Gelegenheit, auch Mitglieder der A. E. S. zu werden, reichlich Gebrauch machen möchten.

Mit den Veröffentlichungen dieser Gesellschaft kommt ein umfangreiches Material heraus, das unseren Bibliotheken nur förderlich sein kann, insbesondere auch auf angewandtem Gebiet.

Ein ganz analoges Abkommen ist jetzt abgeschlossen worden mit der Faraday Society. Nur fehlt noch die formelle Bestätigung. Hier sollen die Mitglieder jeweils auf den Mitgliedsbeitrag der anderen befreundeten Gesellschaft eine Ermäßigung von 10% erhalten. Die Verkündigung wird in einem der nächsten Hefte der Zeitschrift erfolgen.

Hauptversammlung 1930. Wir haben eine Reihe von Einladungen erhalten, doch ist die Frage noch nicht geklärt, so daß wir keine bestimmten Vorschläge machen können. Wir werden in der Wintersitzung des Ständigen Ausschusses diesen Gegenstand behandeln und erst dann in der Lage sein, festzustellen, wo die nächste Hauptversammlung stattfinden soll. Ich darf Ihnen noch mitteilen, daß für 1931 eine ganz bestimmte Einladung vorliegt, die Tagung in Wien abzuhalten. Wir sind den Wiener Kollegen aufs herzlichste verbunden für diese Einladung und werden ihr gern Folge leisten. Es ist möglich, daß wir ein wenig unseren Termin dabei ändern werden. Wir werden irgendwie anschließend an den Verein Deutscher Chemiker, der nach Pfingsten zusammen kommt, tagen, doch nicht gleichzeitig mit diesem.

Dann möchte ich vielleicht Herrn Buchner bitten, uns über die Rechnungsbilanz Mitteilung zu machen.

Herr Buchner: Meine verehrten Damen und Herren! Sie haben den Bericht des Vorstandes bereits gelesen, der die Bilanz, das Gewinn- und Verlustkonto und den neuen Voranschlag für 1929 enthält, so daß es sich erübrigt, diesen hier nochmals vorzulesen. Ich kann Ihnen ergänzend bestätigen, daß die Finanzen der Bunsengesellschaft sich in gutem Zustande befinden.

Da der Herr Präsident über die literarischen Unternehmungen Ihnen bereits vorgetragen hat, so erübrigt es sich, daß ich meinerseits auf diese eingehe. Ergänzend möchte ich nur erwähnen, daß der Schatzmeister es als eine seiner vornehmsten Pflichten erachtet, alle disponiblen Beträge für die Entwicklung der Zeitschrift zur Verfügung zu stellen. Durch den Aufwand unserer Mittel und durch die hochherzige Spende der Adolf-Baeyer-Gesellschaft wurden wir in die Lage gesetzt, die Zeitschrift 1928 um rund 35 Bogen zu vermehren.

Über die Potentialsammlung möchte ich noch bemerken, daß wir bestrebt sind, sie zu einem möglichst billigen Preis den Mitgliedern zur Verfügung zu stellen. Ich möchte Sie bitten, von dieser Vergünstigung recht zahlreichen Gebrauch zu machen, damit der von der Bunsengesellschaft gemachte Aufwand möglichst bald gedeckt wird.

In dem diesjährigen Voranschlag haben wir auch wieder 1000 M. für Stipendien zum Besuche der Hauptversammlung eingesetzt und hoffen, damit jüngeren Chemikern Gelegenheit zu geben, unsere Hauptversammlung zu besuchen und unsere Fürsorge dadurch zu belohnen, daß sie später recht treue Mitglieder unserer Gesellschaft werden.

Die Mitgliederzahl hat sich in erfreulicher

Digitized by Google

Weise vermehrt; der Stand ist Ende April 1929 951 gewesen. Es gingen 144 Mitglieder zu, gegen einen Abgang von 60 Mitgliedern, so daß wir einen Mehrzuzug von 84 Mitgliedern zu verzeichnen haben. Die Verbindung mit der A. E. S. hat dazu beigetragen, unseren Mitgliederstand in erfreulichem Maße zu erhöhen. Es wird jetzt auch ein Abkommen mit der Faraday Society zum Abschluß kommen, und wir hoffen dadurch ebenfalls einen größeren Kreis von Mitgliedern zu gewinnen.

Herr Bodenstein: Die Herren Wolf J. Müller und Erlwein haben die Güte gehabt, die Bücher zu prüfen. Ich bitte die Herren, sich darüber zu äußern.

Herr Wolf J. Müller: Wir haben die Bücher in Ordnung gefunden und stellen daher den Antrag auf Entlastung des Schatzmeisters.

Durch Akklamation wird die Entlastung erteilt.

Herr Bodenstein: Ich danke dem Herrn Schatzmeister für die viele gehabte Mühe, die ja nicht ganz unerheblich gewesen ist.

Wir sind bereits seit einiger Zeit damit beschäftigt, unsere Statuten der Entwicklung entsprechend umzugestalten. Diese Umarbeitung der Statuten erfordert sehr viel Arbeit, so daß wir erst im nächsten Jahre in der Lage sind, Ihnen die betreffende Vorlage zu machen. Unabhängig davon möchten wir aber schon jetzt in einem Punkt, wie wir Ihnen bereits ordnungsgemäß mitgeteilt haben, eine Statutenänderung durchführen. Es ist bekannt, daß die Bunsengesellschaft von jeher wissenschaftliche gemeinnützige Zwecke verfolgt; der beste Beweis hierfür sind die literarischen Unternehmungen der Bunsengesellschaft, die sie unablässig ausbaut, womit sie nicht nur die Wissenschaft bereichert, sondern vor allem ihre Mitglieder in den Stand setzt, eine Zeitschrift und andere Abhandlungen um einen Preis zu beziehen, für den sie kein privatwirtschaftliches Unternehmen liefern kann.

Die Gemeinnützigkeit der Gesellschaft zeigt sich auch weiter darin, daß sie durch Stipendien angehenden Chemikern ermöglicht, unsere Hauptversammlungen zu besuchen, und auch in vielen anderen Fällen verwendet sie die Einnahmen aus den Mitgliedsbeiträgen für das allgemeine Wohl ihrer Mitglieder und der Wissenschaft. Es ist erforderlich, daß diese Gemeinnützigkeit auch heute in den Satzungen der wissenschaftlichen Vereine ausdrücklich hervorgehoben wird. Wir bitten Sie, uns zu ermächtigen, in dieser Hinsicht eine Statutenänderung vorzunehmen, in der das seit langem geübte Ziel, daß die Bunsengesellschaft einen gemeinnützigen Zweck verfolgt, zum Ausdruck kommt.

Ich stelle fest, daß dieser Antrag durch Akklamation einstimmig genehmigt wurde.

Endlich habe ich noch einen Gegenstand sehr erfreulicher Art vorzubringen. Wir schlagen Ihnen vor, eine Reihe von Ehrenmitgliedern zu wählen. Der Punkt „Ehrungen und Ehrenmitglieder" ist seit dem Kriege vollkommen ins Hintertreffen geraten. Die Ehrung durch die Verleihung zweier Bunsendenkmünzen ist bereits gestern mitgeteilt worden. Vorstand und Ständiger Ausschuß sind berechtigt, hier selbständig zu handeln. Die Wahl der Ehrenmitglieder ist Sache der Hauptversammlung. Wir haben zur Zeit nur 3 Ehrenmitglieder: Herrn Horstmann in Heidelberg, Herrn Nernst in Berlin und Herrn Ostwald in Großbothen, und wollen dazu noch 5 Ehrenmitglieder wählen. Es erscheint dies zwar zunächst als eine sehr große Zahl, aber wenn Sie die Namen hören, die wir vorschlagen, werden Sie freudig zustimmen. Wir schlagen als Ehrenmitglieder vor: die Herren Bosch, Haber, O. v. Miller, Planck und Tammann.

Ich darf fragen, ob dieser Vorschlag Ihre Zustimmung hat (Lebhafter Beifall). Ich stelle fest, daß diese Wahl der Ehrenmitglieder vollzogen ist und werde die Herren entsprechend benachrichtigen.

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. physikal. Chem. B 3 (1929), Nr. 6, S. 440. Dumanski, Česchewa und Banow: Ein Leuchteffekt bei der Elektrolyse an Quecksilberelektroden. [Elektrochemilumineszenz.]

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 28, S. 729. Riesenfeld: Die Bildung und Zersetzung von Ozon.

Journ. Physical. Chemistry 33 (1929), Nr. 7, S. 984. Kraus und Glaß: Flüssige Gemische von Tellur und Natrium-Tellurid. I. Spezifischer Widerstand als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur.

Journ. Americ. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 7, S. 2009. Vosburgh und Craig: Die Bleidioxyd-Bleisulfat-Elektrode.

Philos. Magazine 7 (1929), Nr. 46, S. 951. Heyrovsky und Simunek: Elektrolyse mit der Quecksilberkathode. II. Erklärung der Anomalien auf den Elektrokapillar-Kurven.

Philos. Magazine 8 (1929), Nr. 48, S. 29. Maddison: Der elektrolytische Aluminium-Kondensator. [Rolle des Anode-Films; verschiedene Einflüsse auf Lebensdauer und Wirkungsweise der Zelle.]

Bureau Standards Journ. Research 2 (1929), Nr. 6, S. 1137. Smith: Potentialdifferenzen an den Grenzflächen zwischen Lösungen der Gemische von Chloriden einwertiger Metalle.

Rec. trav. chim. 48 (1929), Nr. 7/8, S. 664. Kolthoff: Die „Wasserkorrektion" bei der Messung

Digitized by Google

der elektrischen Leitfähigkeit sehr verdünnter wässeriger Elektrolytlösungen.

S. 698. Aten und Boerlage: Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten mit Wechselstrom niedriger Frequenz.

Compt. rend. 189 (1929), Nr. 1, S. 34. Rollet: Fällung von Mangandioxyd durch Elektrolyse mit Wechselstrom.

Nr. 4, S. 149. Marie und Haenny: Untersuchung des Elements Ammoniakgas-Sauerstoff.

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 3. Swann: Die Elektrolyse der isomeren Capronsäuren.

Chem. Abstr. 23 (1929), Nr. 12, S. 2889. Ollard: Untersuchungen über die Theorie des Verchromens. (Ref. nach Chim. et Ind. **21**, S. 321.)

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Ztschr. anorg. allg. Chem. 181 (1929), Nr. 3, S. 193. Lorenz und Winzer: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 17. Das Gleichgewicht zwischen Calcium und Natrium mit ihren Chloriden. [Zur Natrium-Gewinnung durch Schmelzflußelektrolyse von NaCl-Erdalkalichlorid-Gemischen.]

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 57, S. 553 und Nr. 59, S. 574. Angel und Beck-Friis: Elektrolytische Freß-Schäden durch Stromlecken und vagabundierende Ströme und deren Verhütung.

Nr. 57, S. 558. Notiz. Eine exhaustorlose Verchromung durch hermetisch abgeschlossene Deckschicht.

Chem. Fabrik 1929, Nr. 28, S. 323. Eger: Elektrolytische Metallgewinnung. Die heutigen Verfahren und ihre praktische Ausübung. (Fortsetzung in Nr. 29, S. 333 und Nr. 31, S. 351.)

Metallbörse 19 (1929), Nr. 46, S. 1267. (Ohne Verfasser.) Die Cadmium-Plattierung. (Schluß in Nr. 48, S. 1324.)

Nr. 54, S. 1489. Vogel: Die elektrolytische Kupfergewinnung aus Laugen.

Nr. 58, S. 1604. (Ohne Verfasser.) Magnesium als korrosionsbeständiger Baustoff. [Zum Bau von elektrolytischen Zellen zur Gewinnung von Fluor aus saurem Kaliumfluorid.]

Seifensieder-Ztg. 56 (1929), Nr. 29, S. 255. Swizyn: Die elektrolytische Herstellung eines Nickelkatalysators für die ununterbrochene Hydrogenisierung. (Nach Maslowoino Schirowoje Djelo Nr. 3, 1928.)

Philos. Magazine 8 (1929), Nr. 48, S. 29. Maddison: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Metal Industry 35 (1929), Nr. 1, S. 12. Gardam: Elektrolytisches Niederschlagen von Aluminium. [Aus organischen Verbindungen.] Ollard: Vernickelungsbäder für besondere Zwecke. (Round Table Discussion in der Electroplaters' and Dep. Techn. Soc.)

Nr. 2, S. 29. Field: Die Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren. VI. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft 6—8.)

Revue de Métallurgie 26 (1929), Nr. 6, S. 340. Montelucci: Über das „Verkadmiumen".

Journ. four. électr. 38 (1929), Nr. 7, S. 225. Lacaze: Die Werke von Luchon und Marignac der Comp. d'Electricité Industrielle.

Bureau Standards Journ. Research. 2 (1929), Nr. 6, S. 1085. Barrows: Das „Fleckigwerden" von galvanisierten oder lackierten (finished) Metallen.

Chem. Abstr. 23 (1929), Nr. 12, S. 2889. Ollard: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

B. Analytische Elektrochemie.

Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie 181 (1929), Nr. 1/2, S. 183. Someya: Über die potentiometrische Titerstellung von Cerisulfat.

Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 7, S. 2117. Soule: Die Bestimmung von Fe II in Silikatgesteinen. II. Elektrometrische Bestimmung.

Bull. Amer. Electrochem. Soc. 1929, Juli-Nr. Sveda und Uzel: Zinnbestimmung durch Schnell-Elektrolyse. (Nach Czechoslov. Chem. Communications vom 4. 4. 1929.)

Jilek und Lukas: Eine neue Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Wolfram in Gegenwart von Vanadium. (Nach Czechoslov. Chem. Communications vom 4. 4. 1929.)

Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. physik. Chemie A 142 (1929), S. 151. M. Le Blanc und E. Möbius: Untersuchungen über Kobaltoxyde und deren Systeme mit O_2.

S. 233. D. Talmud: Über die Orientierung der Moleküle an fester Grenzfläche und über die Reichweite der orientierenden Kräfte.

S. 282. P. Rehbinder und F. L. Krajuschkina: Benetzungswärme von Pulvern mit Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe und Adsorptionswärme in Lösungen. II.

Ztschr. physikal. Chemie B 3 (1929), S. 149. Z. Bay und W. Steiner: Über eine spektroskopische Methode zum Nachweis von instabilen Zwischenprodukten in aktivierten Gasen und ihre Anwendung auf aktiven Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

B 4, S. 175. I. Aharoni und F. Simon: Magnetische Untersuchungen an adsorbierten Gasen.

Digitized by Google

S. 288. A. Kowalsky: Über die Entzündung des Phosphordampfes im Sauerstoff.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 729. E. H. Riesenfeld: Die Bildung und Zersetzung von Ozon.

Ztschr. f. Physik 56 (1929), S. 353. V. Kondratjew und A. Leipunsky: Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Molekülbildung aus freien Atomen.

Ann der Physik (5) 2 (1929), S. 221. E. Hiedemann: Über das Verhalten verschiedener organischer Dämpfe in der Hochfrequenz-Glimmentladung.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 278. W. Frankenburger: Zur Reaktionskinetik der heterogenen Katalysen.

S. 428. H. Zeise: Die Adsorption von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie.

S. 431. M. Polanyi: Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption.

S. 451. K. Jellinek und A. Deubel: Das Reduktionsgleichgewicht des Bleisulfids und die chemischen Konstanten von Schwefel und Schwefelwasserstoff.

S. 500. F. J. Wilkins: Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur.

Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1928, S. 241. J. Franck und H. Sponer: Beitrag zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit von Molekülen aus Bandenspektren (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 132).

Kolloid-Zeitschr. 48 (1929), S. 231. A. Rabinerson: Adsorption und Lösungsvolum.

S. 241. P. P. Kosakewitsch und N. A. Jsmailow: Aktivierung von Kohle mittels Wasserdampf.

Metallbörse 19 (1929), S. 903. R. Nitzschmann: Homogene Gasgleichgewichte.

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), S. 498. E. F. Milan: Der Dissoziationsdruck von Vanadinpentoxyd.

S. 970. H. S. Frank: Adsorption bei gewaschener Glasoberfläche bei niedrigen Drucken.

Physical Rev. 34 (1929), S. 92. Langer: Quantenmechanik der chemischen Reaktion.

S. 129. Langmuir und Kingdon: Kontaktpotential-Messungen mit adsorbierten Filmen.

Journ. Amer. chem. Soc. 51 (1929), S. 1360. H. Th. Kennedy: Messungen der kritischen Temperatur an Kohlendioxyd in engen Capillaren.

S. 2019. M. J. Marshall und H. E. Bramston-Cook: Adsorptionswärme von Sauerstoff an Holzkohle.

Journ. Chem. Soc. London 1929, S. 378. E. N. Hague und R. V. Wheeler: Der Mechanismus der thermischen Zersetzung von normalen Paraffinen. Thermische Zersetzung von Äthan, Propan, Butan.

Journ. Franklin Instit. 206 (1928), S. 817. A. C. G. Mitchell: Die Auslöschung der Quecksilberresonanzstrahlung und ihre Beziehung zu durch angeregte Quecksilberatome sensibilisierten Reaktionen.

Chem. News 138 (1929), S. 264. D. L. B. Cooper: Bildung einer Sauerstoffverbindung mit Acetaldehyd bei tiefer Temperatur.

Compt. rend. 188 (1929), S. 782. J. Savard: Über die ultravioletten Absorptionsspektren der o-, m-, p-Kresole. (Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Konstitution.)

Rec. trav. chim. 48 (1929), S. 265. J. M. Kolthoff und E. van der Goot: Die Adsorption von Hydroxybenzolen und anderen aromatischen Verbindungen und ihr gegenseitiges Verdrängungsvermögen an der Trennungsfläche Wasser-Kohle.

Technol. Reports Tohoku Imp. Univ. 8 (1929), S. 129 und 145. Zen-ichi-Shibata: Das heterogene Gleichgewicht von Wolfram und seinen Oxyden mit CO und CO_2.

Das heterogene Gleichgewicht von Wolfram und seinen Oxyden mit Wasserstoff und Wasser und der Dissoziationsdruck der Oxyde. (Ref. in Ztrbl. 1929, II, S. 406 und 407.)

B. Mechanismus von Katalysen.

Proc. Roy. Soc. A 123 (1929), S. 202. E. K. Rideal und O. H. Wansbrough-Jones: Untersuchung über die Verbrennung von Platin.

A 124, S. 478. D. L. Chapman: Katalytische Wirkung von Silber bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Metallbörse 19 (1929), S. 1349. B. Waeser: Vanadinverbindungen als Katalysatoren in der Schwefelsäure-Industrie.

S. 1350. E. Birk und R. Nitzschmann: Die Methanolsynthese und ihre theoretischen Grundlagen.

Chem. Umschau 36 (1929), S. 240. Moschkin: Über die Herstellung von Katalysatoren für die Fetthärtung (Referat).

Seifensiederzeitg. 56 (1929), S. 255. Swizyn: Vgl. Zeitschriftenschau über Elektrochemie, Abschnitt „Technische Elektrochemie".

Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), S. 1555. F. H. Germuth: Die Anwendung von Pyridin als Katalysator bei der Herstellung von Dimethyl-α-naphthylamin.

Compt. rend. 188 (1929), S. 1257. M. Carbanac: Über die Hydrierung der aliphatischen Acetale. Ni als Katalysator.

Chem. Abstr. 23 (1929), S. 2813. Koudelak: Cracken von Paraffinölen und Roherdöl von Gbely in Gegenwart von Katalysatoren (Angabe verschiedener Kontakte).

Bull. Inst. physical chem. Res. Tokyo 2 (1929). T. Yabuta und R. Simose: Darstellung von Maleinsäure durch katalytische Oxydation des Benzols. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 159.)

Frankenburger.

Digitized by Google

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

American Electrochemical Society.

Toronto-Tagung vom 27. bis 30. Mai 1929 (Canada).

Wie uns berichtet wird, ist die Toronto-Tagung außerordentlich erfolgreich verlaufen, und zwar sowohl in bezug auf die 40 wissenschaftlichen und technischen Vorträge namhafter Redner, wie auch hinsichtlich der hochinteressanten Werksbesichtigungen.

Gelegentlich der Tagung wurde Herr Professor Wm. Lash Miller zum Ehrenmitglied der American Electrochemical Society ernannt.

Sonderexemplare der wissenschaftlichen Vorträge auf der Toronto-Tagung

erscheinen in Flugschriftform; sie sind bei der Geschäftsstelle der A.E.S., Columbia Universität, New-York City erhältlich. Es sind die folgenden:

A. „Modern Methods of Teaching Electrochemistry" by Roy L. Dorrance.

B. „A Graphical Method of Teaching the Thermochemistry of High Temperatures", by Alfred Stansfield.

C. „On the Teaching of Electrochemistry" by Louis Kahlenberg.

D. „Electrochemical Engineering at the Massachusetts Institute of Technology" by M. de Kay Thompson.

E. „The Teaching of Electro-Organic Chemistry" by C. J. Brockman.

F. „Electrical Measuring Instruments for Use in Teaching Electrochemistry" by H. C. Parker.

G. „The Importance of Electrochemistry in the Teaching of Analytical Chemistry" by N. H. Furman.

H. „The Beginnings of Electrochemical Activities" by J. Lyman Shean.

I. „The Base Load Central Station, and its Future Relation to the Electrochemical Industry" by Farley G. Clark.

K. „Metallization of the Oxide of Iron in Ilmenite" by R. J. Traill and W. R. McClelland.

L. „Sponge Iron, A Raw Material for Electric Steel" by N. K. G. Tholand.

M. „Electrochemical Education in England" by E. O. Jones.

N. „The Thermal and Electrothermal Reduction of Zinc Oxyde" by O. Dony-Hénault.

O. „Electrodeposition of Copper" by F. A. J. Fitz-Gerald.

Herbstversammlung in Pittsburg vom 19. bis 21. September 1929.

Der Verhandlungsgegenstand „Contribution of Electrochemistry to Aeronautics" wird die Leichtmetallegierungen des Aluminiums und Magnesiums und ihre Anwendung im Flugzeugwesen und in der Luftschiffahrt behandeln. Verhandlungsleiter ist Dr. J. D. Edwards von der Aluminium Co. von Amerika.

Weiterhin finden Sitzungen über organische Electrochemie, Galvanoplastik und Metallreinigung inkl. der des Chroms statt. Besonderes Interesse verspricht die Erörterung elektrothermischer Themen. Außerdem werden noch folgende Vorträge gehalten werden:

„Recent Developments in the Analysis of Carbon in Iron and Iron Alloys" by N. A. Ziegler von der Westinghouse Elec. & Mfg. Co.

„The Use of Tantalum as Cathode for the Electrodeposition of Copper" by L. W. Strock and Hiram S. Lukens, von der Universität Pennsylvania.

„The Electrolyses of Isomeric Caproic Acids" by Sherlock Swann Jr. von der Universität Illinois.

„The Electrochemical Preparation of Phenylhydrazine" by R. E. McClure und Alex. Lowy von der Universität Pittsburgh.

„Cathode Potentials and Electrode Efficiencies of Copper in Copper Cyanide-Sodium Cyanide Solutions" by G. M. Smith and J. M. Breckenridge, of Vanderbilt Univ.

„The Determination of Sulfate in Chromic Acid and in Chromium Plating Baths" by H. H. Willard and Richard Schneidewind, of the University of Michigan.

„The Design and Operation of Vacuum Furnaces with Carbon Resistor Tubes" by Arthur S. King, of Mt. Wilson Observatory, Pasadena, Calif.

„On the Road to Pure Iron and Some of its Indicated Properties" by T. D. Yensen of the Westinghouse Elec. & Mfg. Co.

„On simple Methods of Potentiometric Titration of Acids and Bases" by L. Kahlenberg and A. C. Krueger, of the Univ. of Wisconsin.

St. Louis-Versammlung.

Die Frühjahrs-Versammlung 1930 wird in St. Louis abgehalten werden. Das Datum für die Versammlung ist noch nicht genau festgesetzt, doch besteht die Wahrscheinlichkeit, daß sie in der letzten Woche des Mai stattfinden wird. Wir werden später darüber berichten.

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde und Institute of Metals in Düsseldorf.

Die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde hält ihre diesjährige Tagung vom 7. bis 9. September in Düsseldorf ab. Die Gesellschaft feiert in diesem Jahr ihr 10jähriges Bestehen. Die Düsseldorfer Tagung erhält auch dadurch noch ein besonderes Gepräge, daß unmittelbar im Anschluß daran das englische Institute of Metals, einer Einladung der deutschen Gesellschaft folgend, seine Tagung ebenfalls in Düsseldorf abhält (9. bis 12. September). Beide Gesellschaften haben gegenseitig ihre Mitglieder zu den wissenschaftlichen Vorträgen eingeladen, so daß ein reger Gedankenaustausch zwischen englischen und deutschen Fachleuten auf dem gemeinsamen Arbeitsgebiet zu erwarten ist.

Auf der zuerst stattfindenden deutschen Tagung hält u. a. der Präsident des Institute of Metals, Herr Prof. Dr. W. Rosenhain, London, einen Vortrag über „Physik und Metallkunde". Auf der englischen Tagung spricht als Vertreter der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde der stellvertretende Vorsitzende, Herr Dr. G. Masing, Berlin, über „Forschungsmethoden in der Metallkunde". — Von weiteren Vorträgen sei die Vortragsreihe „Vergütbare Legierungen" (Guertler, Fraenkel, Masing, Nowack) in der Deutschen Gesellschaftf ür Metallkunde erwähnt, welche die Aluminium-, Kupfer- und Edelmetalllegierungen behandelt.

Die Engländer leiten ihre Tagung durch einen gemeinverständlichen Vortrag des bekannten englischen Fachmannes Dr. A. G. C. Gwyer ein, der am Montag, dem 9. Sept., nachmittags 5 Uhr in der Lessing-Oberrealschule zu Düsseldorf in deutscher Sprache über „Aluminium und seine Legierungen" sprechen wird. Zu diesem Vortrag, zu dem jedermann Zutritt hat, werden Eintrittskarten durch die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Berlin NW 7, Friedrich Ebert-Str. 27, abgegeben.

Von weiteren Vorträgen am Sonntag, dem 8. Sept., sind zu nennen:

9 Uhr: Dr. M. Hansen, Berlin: Über den Vergütungsvorgang in Kupfer-Zinklegierungen.

Digitized by Google

Dr.-Ing. M. Haas, Aachen: Beitrag zum Härtungsproblem von Silber-Kupferlegierungen.

Prof. Dr.-Ing. Denzo Uno, Aachen: Beitrag zum Härtungsproblem von Beryllium-Leichtmetallegierungen.

Dr. G. Wassermann, Berlin: Über die Vergütung der Magnesium-Zink-Aluminiumlegierungen.

Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a.M.: Kinetische Messung einer Umwandlungsreaktion in festem Zustand.

Dr. O. Dahl, Berlin: Zur Kinetik des eutektoiden Zerfalls der γ-Bronzen.

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart: Die Untersuchung der Konstitution binärer Legierungen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart: Die Untersuchung der Konstitution binärer Legierungen durch Messung der thermischen Ausdehnung.

Reg.-Rat Dr. A. Schulze, Berlin: Über die Umwandlungsprodukte von Metallen.

Dr.-Ing. R. Kühnel, Berlin: Außergewöhnliches Kristallwachstum an Eisen und Kupfer und seine Ursachen.

Direktor Dipl.-Ing. F. Brenthel, Halsbrücke: Der Einfluß der Rekristallisation auf das technische Verhalten von Blei.

Prof. Dr. M. v. Schwarz, München: Vergleichende Versuche über Leichtmetall-Kolbenlegierungen.

Dr.-Ing. H. Bablik, Wien: Biegefähigkeit von Zinküberzügen.

Obering. W. Wunder, Berlin: Neuere Beobachtungen bei der Knetbearbeitung von Elektrolytkupfer nach gemeinsamen Versuchen von K. Bernhoeft und W. Wunder.

The Institute of Metals.
Herbstversammlung in Düsseldorf vom 9. bis 12. September 1929.

Programm.

Monday, September 9.

10 a. m. to 5 p. m. The office of the Honorary Local Secretary will be open at the Hotel Breidenbacherhof for the issue of tickets, badges, maps, etc., and for general information.

3 p. m. Members meet at the Hotel Breidenbacherhof to visit the Foundry Trade Exhibition under the guidance of Dr. Nipper.

5 p.m. Eighth Autumn Lecture, by Dr. A.G.C. Gwyer, B.Sc. (Member of Council), on „Aluminium und seine Legierungen“ (Aluminium and its Alloys) (in German), in the Aula of the Lessing Oberrealschule, Ellerstrasse, Düsseldorf.

Evening. Members will be free to make their own arrangements for the evening.

Tuesday, September 10.

9 a. m. to 1 p. m. The office will be open as above.

9.30 a.m. General Meeting of Members in the Hall of the Eisenhüttenhaus, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 27 Breitestr., Düsseldorf. Welcome by a representative of Verein Deutscher Ingenieure and Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

In accordance with the Rules, there will be presented a list of Members nominated for election on the Council.

Papers Nos. 509, 507, 502, 504, (511), (499), (506), will be presented in abstract and discussed as time permits.

10 a.m. Ladies not attending the General Meeting will assemble at the Hotel Breidenbacherhof, afterwards visiting the sights of Düsseldorf by motor 'bus.

12.30 p.m. The Meeting will be adjourned.

1 p.m. Luncheon (price 3 s. 6 d. per person) at the Restaurant Salvator.

2.30 p.m. Visits will be paid to the following (in Düsseldorf):

a) Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung (Research Laboratories).

b) Foundry Trade Exhibition. The new Beryllium Film of Messrs. Siemens und Halske A.G., will be shown.

c) Messrs. J. G. Schwietzke. (Non-Ferrous Foundry; limited to 40 persons).

d) Messrs. A. Schmitz (Rolling Mill Works).

e) Messrs. August Thyssen-Hütte (Steel Works).

(Business competitors are requested not to apply for (c), (d) and (e).)

8 p.m. Members and their Ladies will assemble at the Park Hotel by kind invitation of the Lord Mayor of Düsseldorf (Dr. Lehr) for dinner and dancing.

Wednesday, September 11.

9 a.m. to 1 p.m. The office will be open as above.

9.30 a.m. General Meeting of Members in the Eisenhüttenhaus.

Papers Nos. 508, 510, 501, 05,5 (512), (503), 500) will be presented in abstract and discussed as time permits.

10 a.m. Ladies not attending the Meeting will assemble at the Hotel Breidenbacherhof, afterwards visiting the Castle and Park of Benrath.

12.30 p.m. The General Meeting will be concluded.

1 p.m. Luncheon (price 3 s. 6 d. per person) at the Restaurant Salvator.

2.30 p.m. Visits will be paid to the following (in Duisburg):

f) Messrs. Demag A.G. (makers of Mining and Metallurgical Machinery).

g) Messrs. Berg-Heckmann-Selve A.G. Zweigniederlassung C. Heckmann (Copper Works).

(Business competitors are requested not to appyl for (f) and (g).)

Members will travel by motor 'bus, returning in good time for the evening entertainment.

8 p.m. Cabaret evening in the rooms and garden of the Malkasten, Düsseldorf, to which the Institute's hosts are also invited.

Thursday, September 12.

8.15 a.m. Whole-day excursion to Messrs. Krupp, Essen. Members and their Ladies will assemble at Hauptbahnhof (Central Station) at 8.15 a.m., and proceed by special train at 8.35 a.m. to Messrs. A. Krupp, Steelworks in Essen.

Arriving at Essen Hbf. at 9.23 a.m., the Ladies will visit (by motor 'bus) the Workmen's Welfare Organisation, Workmen's Dwellings and Work's Exhibition.

Members remain in the train, which will proceed to Essen-Borbeck. Visits will be paid to the new Blast Furnaces; Siemens-Martin Tilting Furnaces; Rolling Mills for Rod, Tyres and Sheet: Hydraulic Forging Presses; Foundries and Finishing Shops.

1.45 p.m. Luncheon given to Members and their Ladies, by kind invitation of Messrs. Friedrich Krupp AG., in Hotel Essener Hof.

After Luncheon Ladies will visit the 1929 Flower and Garden Exhibition, Essen („Gruga“).

Members will visit in the afternoon the Research Laboratories of Messrs. Friedrich Krupp A.G.

Arrangements will be made for Members proceeding either to Berlin or returning direct to London to do so without returning to Düsseldorf. The party for the excursion to Holland will return to Düsseldorf at 6.30 p.m., and spend the night there.

Friday, September 13.

Trip to Berlin, or Holland.

Saturday, September 14.

In Berlin, or Holland.

Sunday, September 15.

Berlin party travels to The Hook, meets Dutch party, and both make night journey, Hook-Harwich, arriving in London in the morning of Monday, September 16.

Digitized by Google

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Carl Freiherr Auer von Welsbach, der Schöpfer des Gasglühlichts, Erfinder der ersten Metallfadenlampe und der pyrophoren Metallegierungen, ist auf seinem Schlosse Welsbach bei Treibach in Kärnten im 71. Lebensjahre am 4. August verschieden.

Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. W. Biltz, Hannover, hat den an die Universität Leipzig erhaltenen Ruf abgelehnt.

Dr. Ing. Egon Elöd, Privatdozent für allgemeine und angewandte physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Karlsruhe, ist zum planmäßigen a.o. Professor ernannt worden.

Professor Dr. G. v. Hevesy, Freiburg i. Br., wurde von der Akademie der Wissenschaften, Rom, der Cannizzaro-Preis erteilt.

Direktor Robert Hoesch ist aus dem Vorstand der Eisen- und Stahlwerk Hoesch A.G. ausgeschieden.

Privatdozent Dr. Ing. Heinrich Menzel ist der Lehrstuhl für Chemie und Silicate der Technischen Hochschule Dresden angeboten worden.

Professor Dr. Dr. Ing. e. h. Alfred Stock ist für das Studienjahr 1929/30 zum Rektor der Technischen Hochschule in Karlsruhe gewählt worden.

Dr. Erich Tiede, nichtbeamteter a.o. Pro. der Univ. ersität Berlin, ist zum Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut und zum planmäßigen a.o. Prof. ernannt worden.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Heinrich Wieland, München, wurde von der amerikanischen Akademie der Künste und Wissenschaften, Boston, zum Ehrenmitglied ernannt.

Professor Dr. phil. Dr. Ing. e. h. Friedrich Körber, Direktor d. Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, ist der Lehrstuhl für die Stoffkunde und Elastizitätslehre an der Technischen Hochschule Stuttgart, verbunden mit der Leitung der Materialprüfungsanstalt, Stuttgart, angeboten worden.

Professor Dr. O. Stern hat den Ruf auf den Lehrstuhl der physikalischen Chemie an der Frankfurter Universität abgelehnt.

Zu Ehren Wöhlers wurde in Wien eine Straße in 10. Bezirk „Friedrich-Wöhlerstraße" benannt.

Priv.-Doz. Dr. A. Simon von der Technischen Hochschule Stuttgart erhielt einen Lehrauftrag für Gasanalyse.

Die Sächsische Akademie der Wissenschaften hat zum ersten Male korrespondierende Mitglieder gewählt, und zwar in der mathematisch-physikalischen Klasse Geh. Reg.-Rat Professor Dr. M. Planck, Berlin.

Professor Dr. B. Helferich, Greifswald, erhielt eine Berufung auf den Lehrstuhl für organische Chemie an der Universität Leipzig.

Geh. Rat Prof. Dr. Wilhelm Manchot, o. Mitglied der Bayrischen Akademie der Wissenschaften und Vorstand des Anorganischen Instituts der Technischen Hochschule München, beging am 5. August den 60. Geburtstag.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. September einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2455. Essin, Dr. Ing. Oleg, Ural. Polytechnisch. Institut, Elektrochem. Laboratorium Sverdlovsk, U. d. S. S. R. (Rußland), z. Zt. Dresden A 24, Werderstr. 36 III, b. Schoch; durch Erich Müller.

„ 2456. Schmidt, Dr. Karl Friedrich, a. o. Prof. a. d. Universität Heidelberg, Chemiker bei Knoll A.G., Ludwigshafen a. Rh.; durch Trautz.

„ 2457. Schmidt, Dr. Ferdinand, a. o. Professor an der Universität Heidelberg, Unterer Fauler Pelz 3; durch Trautz.

„ 2458. Merländer, cand. phil. R., Berlin NW. 6, Philippstr. 13 (Physiolog. Institut); durch Nord.

„ 2459. Bourke, Lieut. Col. J. J., 25 London Road, Hertford, Herts, England. (Faraday Society.)

„ 2460. Lewis, Prof. W. C. M., Muspratt Laboratory, The University Liverpool, England. (Faraday Society.)

„ 2461. McCance, Dr. A., Westview Uddingston, Lankarshire, England. (Faraday Society.)

„ 2462. Rideal, Dr. E. K., Trinity Hall, Cambridge, England. (Faraday Society.)

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2520. v. Körösy, Dr. Franz, Karlsruhe i. B.

„ 2521. Austin, G. Wesley, of R. N. Torpedo Factory, Greenock, Scotland.

Nr. 2454. Associazione Nazionale Fascista fra gli Industriali Metallurgici Italiani, Milano, Via Cappellari 2.

Adressenänderungen.

Nr. 2435. Ipatieff, Dr. W., jetzt: Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Leningrad, Wasiljewsky Ostrow 8, Linija 17.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique, de Biologie et de Technologie.

Wir haben den Mitgliedern der D.B.G. im Mai- und Juniheft Vorzugspreise für den Bezug der Tabellen bekanntgegeben. Wir teilen heute mit, daß der Termin für diese Sonderbedingungen bis zum 31. Oktober 1929 verlängert worden ist.

Die Vorträge des Kursus über ausgewählte Rechtsfragen für Ingenieure und Industrielle

vom 15. bis 20. April 1929 sind in einer Beilage aus Nr. 28 der VDI-Nachrichten erschienen.

Eingänge an Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle.

1. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke Aktiengesellschaft, Dortmund. Band 1, Lieferung 3:

a) Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Legierungen auf der Grundlage Kobalt-Chrom-Wolfram (Stellite). Von Dipl. Ing. K. Löbbecke.

b) Band 1, Lieferung 4:

Einfluß des Alterns und Blaubruchs auf die Dauerschlagprobe. Von Dipl. Ing. A. Kühle.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

CHEMICAL LIBRARY

OCT 25 1929

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. 35. Nr. 10 | Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin | Oktober 1929 (S. 751—814)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des zehnten Heftes

Rudolf Wegscheider zum 70. Geburtstage. Von E. Abel 750a
Die katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs. Von Bernhard Neumann und Günther Manke 751
Über eine neue Methode, den Wassergehalt fester Stoffe, wie Braunkohle, zu bestimmen. Von Kurt Fischbeck und Erich Einecke 765
Über die elektrolytische Reduktion einiger aromatischer Carbonsäuren. Von F. Somlo 769
Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome. Von Richard Reinicke 780
Über Elektrostenolyse und elektrolytische Prozesse an Membranen. Von Karl Söllner 789
Die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen des Eisenpentacarbonyls $Fe(CO)_5$. Von M. Trautz und W. Badstübner 799
Zeitschriftenschau 802
Bücherschau 806
Nachrichtenteil 811
Versammlungen und Versammlungsberichte 812
Hochschul- und Personalnachrichten 813
Vereinsnachrichten 813

Sachen

Benzolring, Betrachtungen über Gestalt und über Stellung seiner Wasserstoffatome, Reinicke ... 780
Braunkohle, Wasserbestimmung in, Fischbeck und Einecke 765
Bücherschau 806
Carbonsäuren, aromatische, elektrolytische Reduktion, Somlo 769
Cyanwasserstoff, katalytische Oxydation, Neumann und Manke 751
Eisenpentacarbonyl, Dampfdrucke und Verdampfungswärmen, Trautz und Badstübner 799
Elektrostenolyse an Membranen, Söllner 789
Hochschul- und Personalnachrichten 813
Membranen, Elektrostenolyse an, Söllner 789
Nachrichtenteil 811
Reduktion, elektrolytische aromatischer Carbonsäuren, Somlo 769
Vereinsnachrichten 813
Versammlungen und Versammlungsberichte 812
Wassergehalt fester Stoffe, Bestimmung, Fischbeck und Einecke 765
Wegscheider, Rudolf, 70. Geburtstag, Abel 750a
Zeitschriftenschau 802

Personen

Abel, E., Rudolf Wegscheider zum 70. Geburtstage 750a
Badstübner, W. s. M. Trautz
Einecke, Erich s. Kurt Fischbeck
Fischbeck, Kurt und Erich Einecke, Neue Methode, den Wassergehalt fester Stoffe, wie Braunkohle, zu bestimmen 765
Manke, Günther s. Bernhard Neumann
Neumann, Bernhard und Günther Manke, Katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs 751
Reinicke, Richard, Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome 780
Söllner, Karl, Elektrostenolyse und elektrolytische Prozesse an Membranen 789
Somlo, F., Elektrolytische Reduktion einiger aromatischer Carbonsäuren 769
Trautz, M. und W. Badstübner, Dampfdrucke und Verdampfungswärmen des Eisenpentacarbonyls $Fe(CO)_5$ 799

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

RUDOLF WEGSCHEIDER ZU SEINEM SIEBZIGSTEN GEBURTSTAGE.

(8. Oktober 1929.)

Hochverehrter Professor Wegscheider!

Ihr siebzigster Geburtstag ist der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie willkommener Anlaß, Sie herzlich zu begrüßen. Daß dieser Gruß einem Siebziger gilt, der ein unermüdlich Schaffender ist, gibt ihm seine besondere Färbung. Mit Genugtuung erinnern wir uns Ihrer oftmaligen Teilnahme an unseren Tagungen und der lebendigen Stunden, die viele unserer Mitglieder mit ihrem Wiener Kollegen verbrachten; stets war uns Ihre Gegenwart nicht nur eine persönliche Freude, sondern auch das erwünschte Symbol für das nahe und gleichgerichtete Zusammenarbeiten österreichischer und deutscher Forscher. Kommen Sie nun nach dem Kriege wohl auch nur seltener zu unseren Versammlungen, wir wissen unvermindert Ihr Interesse an unseren Bestrebungen, vollends unvermindert Ihr Interesse an unseren fachlichen Zielen, zu denen Sie seit Aufnahme Ihrer wissenschaftlichen Wirksamkeit Reiches und Bleibendes beigesteuert haben.

Der klassischen Periode der sich beispiellos entfaltenden organischen Chemie entstammend, waren Sie einer der ersten, die mit den von den Großen unseres Faches geschaffenen, von Wilhelm Ostwald zu einem ragenden Wissenschaftsgebäude gesammelten Bausteinen der physikalischen Chemie zunächst auf organisch-chemischem Gebiete weiterbauten; in diesem Neulande wurden Sie zum Pionier.

Von Ihrer Doktordissertation ausgehend, die über Opiansäure und Hemipinsäure handelt, wurden Sie auf die Frage nach den Bildungsbedingungen der hier möglichen zwei Estersäuren geführt. Diese Frage ward Ihnen der Ausgangspunkt für breit und tief angelegte Untersuchungen, die die orga-organische Chemie — abgesehen von einer Reihe bedeutsamer organisch-präparativer Arbeiten — mit der Kenntnis der „Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren" bereicherten, deren 34. Folge wir kürzlich verzeichnen konnten, der physikalischen Chemie aber den Zusammenhang zwischen Konstitution und Affinitätskonstante in einem Ausmaße vermittelten, das dieses verwickelte Gebiet weitgehend zu überblicken erlaubt.

Einem entgegentretenden Problem eine solche Arbeitsfülle zu widmen, ist nicht gewöhnlich. Aber das eben ist das Bezeichnende Ihrer Forscherart: Klaren Auges den zielgeraden Weg zu gehen, den Weg zu sichern, wo er Ihnen unsicher erscheint, zu ebnen, wo Sie Unebenes, zu schärfen, wo Sie Unscharfes finden. Wo mancher mit einem „Möglich" oder „Offenbar" über wissenschaftliche Gletscherspalten hinwegzugleiten sucht, dort setzt Ihre kritische Gedankenarbeit, Ihr Feldzug gegen logische Sprünge ein. Und Sie ruhen nicht, bis Sie festen Boden fühlen. Flachheit oder gar Oberflächlichkeit, diese wohl seltene, aber schwerste Krankheit am Wissenschaftsorganismus, ist Ihnen so fern und so fremd, daß Sie geradezu zu leiden scheinen, wo immer Sie ein derartiges Symptom anzutreffen glauben. Indem Sie, den speziellen Anlaß nutzend, sich selbst zur Klarheit emporringen, nutzen Sie diese für Überlegungen allgemeiner Art und tiefgehender Reichweite; Ihre Kritik wird zur Erkenntnis.

Solch wissenschaftliche Einstellung läuft leicht Gefahr, ins Persönliche überzugreifen. Ihre hohe Sachlichkeit hat Sie jederzeit und jedenorts davor bewahrt. Ihre sachliche Diskussion wird niemals zur persönlichen Polemik. Und so geschah, was solchenfalls nicht anders kommen kann: Das Gewicht Ihrer Stimme prägte sich eindrucksvoll und nachhaltig ein in unsere Wissenschaft.

Ihrem Drange nach lückenfreier Gedankenführung, die nichts dem Gefühl, alles der rechnerischen Durchdringung überweist, verdankt vor allem die chemische Kinetik starke Verfestigung ihrer Grundlagen. Sie haben die klassischen Gesetze der chemischen Geschwindigkeitslehre nach ihren vielverzweigten Ausweitungen planvoll verfolgt und hiermit das theoretische Netzwerk geschaffen, in welches sich die chemischen Reaktionen mit ihren Neben-, Folge- und Gegenwirkungen kinetisch einordnen. Als Vierziger haben Sie diese Fragen aufgenommen, noch als Siebziger schenken Sie uns aufschlußreiche Erörterungen zu diesem vielbehandelten Gegenstande.

Sie wären nicht der, der Sie sind, wenn Sie nicht Ihre kritische Sonde auch an so manchen Begriff der chemischen Thermodynamik angelegt hätten. Auch hier ist, wie in all Ihren vielen und großen Publikationen — die wir an dieser Stelle nur so weit streiften, als sie uns deren Schöpfer, das Geburtstagskind, zu charakterisieren schienen, — auch hier ist Stein auf Stein gesetzt, fugenfrei, klammerfest, einsturzsicher.

Bauen Sie, verehrter Freund Wegscheider, solcherart noch viele Jahre, Ihren Freunden zur Freude, der Wissenschaft zu Nutz und Förderung!

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft
für angewandte physikalische Chemie.

Digitized by Google

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Oktober 1929. Nr. 10 (S. 751—814).

DIE KATALYTISCHE OXYDATION DES CYANWASSERSTOFFS.

Von *Bernhard Neumann* und *Günther Manke.*

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

Die Oxydation des Cyanwasserstoffs führt ebenso wie die des Ammoniaks, wenn beide mit starken Oxydationsmitteln behandelt werden, oder wenn sie mit gut wirkenden Katalysatoren genügend lange in Berührung sind, letzten Endes zu Stickstoff neben Kohlensäure und Wasser. Vom Ammoniak ist aber schon lange bekannt, daß es leicht und sicher gelingt, die Oxydation so zu leiten, daß sich Stickoxyde als Zwischenglieder der Umsetzung bilden, und zwar in solcher Ausbeute, daß das Verfahren in größtem Maßstabe heute technisch nutzbar gemacht wird. Auch bei der Oxydation von Cyan und Cyanwasserstoff muß eine solche Umsetzung zu Stickoxyden in ähnlicher Weise möglich sein.

Qualitative Beobachtungen dieser Art reichen schon bis Anfang vorigen Jahrhunderts zurück. Davy[1]) berichtet schon: „A wire of platinum introduced under the usual circumstances (heated to low redness) into a mixture of prussic gas and oxygen in excess became ingnited to whiteness, and the yellow vapours of nitrous acid were observed in the mixture". Auch Faraday[2]) erhielt beim Überleiten eines Cyan-Sauerstoffgemisches über erhitzten Platindraht Stickoxyde und Kohlensäure. Ähnliche Beobachtungen beim Verbrennen von Dicyangas teilen dann noch Dixon[3]), Smithells und Dent[4]), Bone und Cain[5]) mit.

Auch Kuhlmann[6]), der Vater der katalytischen Ammoniakoxydation, hat schon 1839 Versuche angestellt, Cyan mit Luft über glühenden Platinschwamm zu leiten, wobei er Kohlensäure und Stickoxyde erhielt.

Die erste quantitative Untersuchung der katalytischen Oxydation von Cyanwasserstoff bringt die Dissertation von Wehrheim[7]) (1910) über: „Die katalytische Oxydation von Ammoniak, Blausäure und Cyan". Er arbeitete nur im Temperaturbereich von 400 bis 500° und benutzte als Katalysatoren: angerauhtes Platinblech, Platinquarz, Eisenoxyd, Bauxit, Kupferoxyd, Kupferspäne und Braunstein. Die Stickoxydbildung beginnt nach seinen Untersuchungen erst bei 400°. Die beste Umsetzung zu Stickoxyden betrug 96,8 % und zwar mit Platin bei 470 bis 500°; in allen Fällen ging aber noch etwas Cyanwasserstoff unzersetzt durch die Kontaktzone. Die Umsetzungen mit Platinquarz waren viel ungünstiger (Maximum 77,7 % bei 500°), und noch weiter blieben die mit den andern Kontaktsubstanzen erreichten Umsetzungen zurück. Am günstigsten von letzteren verhielt sich (merkwürdigerweise) Kupferoxyd mit 55 % Umsatz. Die Versuchsanordnung Wehrheims gestattete nur eine sehr geringe Genauigkeit der Ergebnisse zu erreichen, auch war die Möglichkeit der Variation der Versuche eine sehr beschränkte. Nach Ansicht Wehrheims kann die Reaktion nur nach der Gleichung

$$2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + CO_2$$

vor sich gehen.

Weiter haben Zawadzki und Wolmer[1]) neben ihren Versuchen über die Ammoniakoxydation auch einige Versuche über die katalytische Oxydation von Cyanwasserstoff ausgeführt. Sie arbeiteten mit Platinnetz und auch mit Eisenoxyd. Die Versuche wurden dann von Zawadzki und Lichtenstein[2]) wiederholt. Auffällig sind an den Ergebnissen dieser Versuche die außerordentlich großen Mengen durchgegangener unzersetzter Blausäure, und andrerseits die erhebliche Zersetzung des Cyanwasserstoffs zu Stickstoff, die sowohl bei geringen wie bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten (10 bis 40 l/Std.) im Temperaturbereich von 500 bis 800° auftrat.

Hiernach war die Oxydation des Cyanwasserstoffs bisher nicht so genau studiert, wie es wünschenswert war. Wir hatten uns deshalb die Aufgabe gestellt, auch die Oxydation der Blausäure in ähnlich eingehender Weise zu untersuchen, wie wir seinerzeit (Neumann und Rose[3])) die katalytische Oxydation des Ammoniaks untersucht hatten. Auch sollte eine Aufklärung über die chemischen Zwischenstufen des Vorganges versucht werden.

Während der Durchführung der Arbeit wurden wir auf ein Referat einer japanischen Arbeit von Hara und Sinozaki[4]) aufmerksam, die denselben

[1]) Phil. Trans. 1817, S. 80.
[2]) Bertelsmann, Techn. d. Cyanverb., S. 7.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1886, S. 384.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1894, S. 603.
[5]) Ch. Zentr. **1**, 10 (1895).
[6]) Gmelin-Kraut, I, 2, S. 272.
[7]) Diss. Darmstadt 1910.

[1]) Rocznikow Chemji 1922 S. 174.
[2]) Rocznikow Chemji 1926, S. 831.
[3]) Ztschr. angew. Chem. **33**, 41, 54 (1920).
[4]) Techn. Reports Tohoku Imp. University **5**, 71 (1925); **6**, 95 (1926).

Digitized by Google

Gegenstand behandelt. Nach Beschaffung der Original-Literatur, zeigte es sich, daß diese Forscher eine große Anzahl Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit geprüft haben, und zwar in der Hauptsache solche, die sich auch bei der Ammoniakoxydation als wirksam erwiesen hatten, wie Platinnetz, Platinasbest, Eisenoxyd, Eisenoxyd + Wismutoxyd, Kobaltoxyd, Kobaltoxyd + Wismutoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd, Nickeloxyd, Manganoxyd und Mangandioxyd + Kupferoxyd, außerdem noch Porzellan und Kieselsäure (Quarzrohr). Mit Ausnahme der letztgenannten Stoffe waren alle verwendeten Katalysatoren ziemlich wirksam; Maximalausbeuten über 90% wurden außer am Platinnetz auch von Eisenoxyd bzw. Kobaltoxyd mit Wismutoxyd, und Mangandioxyd mit Kupferoxyd erzielt. Den Höchstwert der Umsetzung gab ein Gemisch aus 85% Fe_2O_3 + 15% Bi_2O_3 mit 96,3% bei 600°, während Platinnetz 90,7%, Platinasbest bestenfalls nur 83,1% bei 700° lieferte. Die Versuchsbedingungen wurden weitgehend variiert. Wir werden auf die Ergebnisse dieser ausführlichen Arbeit bei Besprechung der Ergebnisse unserer eigenen Versuche noch zurückkommen. In bezug auf den Reaktionsmechanismus wurde keine Aufklärung erreicht, die Verfasser klärten aber die Konstitution einiger gelegentlich auftretender festen Ausscheidungsprodukte auf.

Nachstehend sollen zunächst die von uns benutzte Apparatur kurz besprochen und die experimentell gefundenen Ergebnisse wiedergegeben werden. Es sind dabei am Platinkontakt sowohl Versuche mit Luft bei mittleren Gasgeschwindigkeiten, wie auch solche mit Sauerstoff und hohen Gasgeschwindigkeiten bei sehr hohen Temperaturen (in Analogie zu der neueren Arbeitsweise der Ammoniakoxydation) aufgeführt worden; ebenso wurden Versuche mit oxydischer Kontaktsubstanz ausgeführt. Im zweiten Teil der Arbeit wird näher auf die entstehenden Zwischenprodukte eingegangen und der Reaktionsmechanismus der Blausäureoxydation aufgeklärt werden.

Die Apparatur.

Die Durchführung der Versuche der Oxydation des Cyanwasserstoffs bot einige Schwierigkeiten, die in der Hauptsache in der Natur des Cyanwasserstoffs begründet sind. Da ist zunächst die Giftigkeit des Blausäuregases zu beachten. Das Hantieren mit diesem Gase erfordert nicht nur peinliche Sorgfalt, sondern auch in apparativer Hinsicht muß manches anders angefaßt werden als wie bei harmlosen Gasen. Eine weitere unangenehme Eigenschaft ist die Explosibilität. Man kann aus diesem Grunde Cyanwasserstoff nicht in Druckgefäßen aufbewahren (Wöhler und Roth[1]). Auch bei der Verbrennung traten einige Male durch Zusammentreffen unglücklicher Zufälligkeiten heftige Explosionen auf. Da die Versuche in strömenden Gasgemischen durchgeführt werden sollten, so machte die Frage, wie man einen dauernd gleichmäßigen, in seiner Stärke beliebig regulierbaren Gasstrom von Cyanwasserstoff herstellen sollte, zunächst einiges Kopfzerbrechen. Das Gas unter Druck zu setzen und dann, wie etwa das Ammoniak, aus einem Druckgefäß abzublasen, ist, wie eben angegeben, nicht angängig. Ebensowenig konnte daran gedacht werden, das Blausäuregas in großen Gasometern aufzubewahren, da die Sperrmittelfrage sich nicht einfach lösen läßt. Wehrheim hat sich so geholfen, daß er nach Feld[1]) nach der Gleichung

$$2\,KCN + MgSO_4 + 2\,H_2O = 2\,HCN + Mg(OH)_2 + K_2SO_4$$

in eine erhitzte Magnesiumsulfatlösung tropfenweise Cyankaliumlösung von bestimmten Gehalte einfließen ließ und so einen gleichmäßigen Gasstrom zu erzeugen versuchte. Zawadzki und Wolmer haben das Blausäuregas aus Ferrocyankalium mit Schwefelsäure entwickelt.

Wir haben anders gearbeitet; wir haben, um einen dauernden gleichmäßigen Strom von Blausäuregas zur Verfügung zu haben, flüssige Blausäure nach Ziegler[2]) hergestellt und diese bei bestimmter, konstant gehaltener Temperatur verdampfen lassen. Hara und Sinozaki bedienten sich bei ihren Versuchen derselben Methode. Als Vorratsgefäß für die flüssige Blausäure diente ein 200 cm^3 fassender Schliffkolben aus Jenenser Glas, das besonders wenig Alkali abgab; in gewöhnlichem Glase polymerisiert sich nach kurzer Zeit die Blausäure und wird unbrauchbar. Dieses Blausäure-Vorratsgefäß (vgl. Fig. 1) war in einem 35 l fassenden Thermostaten eingebaut, der durch Glühlampen geheizt und mittels eines Toluol-Thermoregulators automatisch auf einer bestimmten Temperatur auf ± 0,02° C konstant gehalten werden konnte. Die Arbeitstemperatur lag zwischen 26 und 29° C. Diese Einrichtung gestattet, die gewünschte Konstanz des Gasstromes zu erreichen. An das Vorratsgefäß wurde eine von Bodenstein und Pohl[3]) vorgeschlagene Einrichtung angebracht, durch die die Regulierung des Gasstromes vereinfacht wurde. Wir ließen nämlich das Blausäuregas vom Vorratsgefäß aus durch drei nebeneinander geschaltete Capillaren verschiedener Länge (140, 200, 280 mm), die jede einzeln durch Hähne zu verschließen sind, ausströmen.

Das entwickelte Blausäuregas wurde dann einem Luftstrom beigemischt, der durch eine Wasserstrahlpumpe, die an einer besonderen Überlaufvorrichtung hing, durch die Apparatur mit beliebiger Geschwindigkeit gesaugt werden konnte.

[1]) Chem. Ztg. 1926, S. 761.

[1]) J. Gasbel, 1903, S. 563.
[2]) Ber. **54**, 110 (1921).
[3]) Ztschr. Elektrochem. 1905, 373.

Digitized by Google

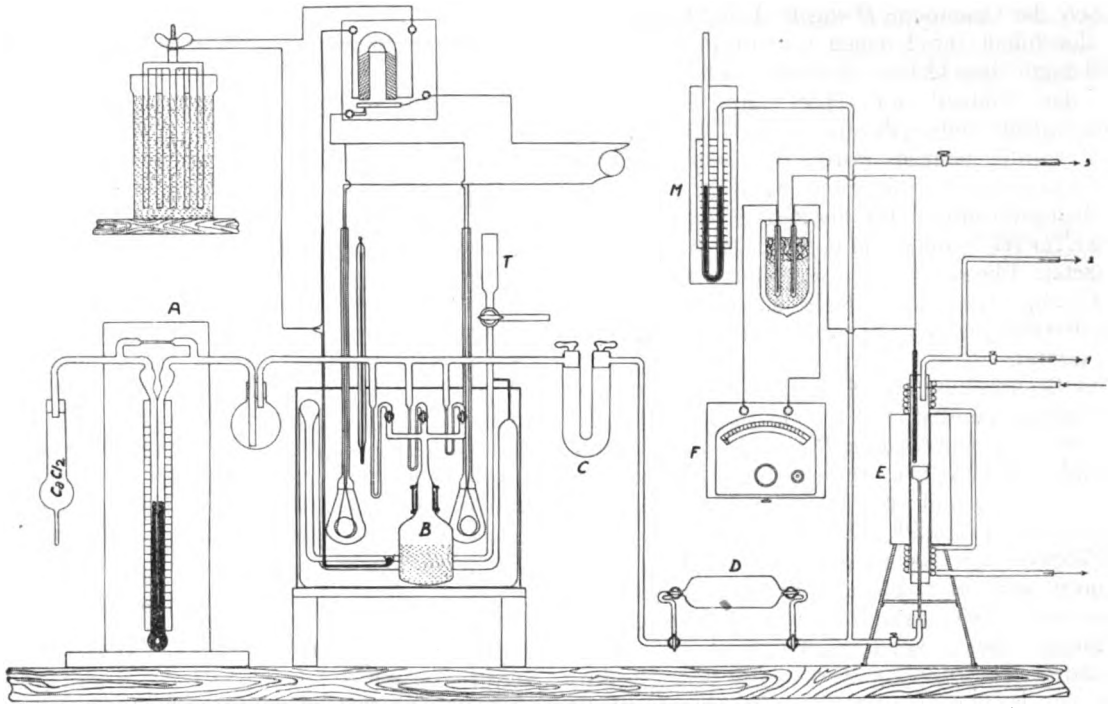


Fig. 1.

Der durch Calciumchlorid getrocknete Luftstrom passierte zuerst einen Strömungsmesser *A*, der mit Acetylentetrabromid gefüllt war und für Gasgeschwindigkeiten von 80 bis 1200 cm³/min. geeicht war, dann ein leeres Sicherheitsgefäß, mischte sich nun mit dem aus den Capillaren austretenden Blausäuregas, durchstrich zur besseren Durchmischung ein mit Glaskugeln gefülltes U-Rohr *C* und gelangte entweder auf dem Umwege über das Gassammelrohr *D*, oder direkt in den Kontaktofen *E*. Das Gassammelrohr *D* diente zur Probenahme, d. h. zur Kontrolle der Gaszusammensetzung. Hara und Sinozaki haben für diesen Zweck einen besonderen Quecksilber-Probenehmer konstruiert, der bei kleinen Gasgeschwindigkeiten ganz brauchbar ist, für größere Gasgeschwindigkeiten sich aber nicht eignet. Der Kontaktofen war ein kleiner elektrisch geheizter Widerstandsofen, d. h. ein Porzellanrohr von 32 cm Länge und 2 cm lichter Weite, das in der Mitte auf einem Streifen von 5 cm Breite eine Heizwicklung trug. Diese war deshalb nur so schmal, um das vorzeitige Erhitzen der Gase vor dem Kontakt zu vermeiden. Die aus dem Ofen herausragenden Enden des Porzellanrohres wurden durch Bleischlangen gekühlt. Der Ofen stand senkrecht. In das Kontaktrohr war von unten ein capillares Quarzrohr mit einer becherförmigen Erweiterung eingesetzt, in dem die oxydischen Kontaktsubstanzen 1 cm hoch aufgeschichtet waren. Bei Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz wurde ein Netz von 3600 Maschen pro cm² verwendet, das über den Rand eines Quarzbecherchens von 11 mm ∅ gespannt war, so daß für den Durchgang der Gase eine nutzbare Netzfläche von 1 cm² zur Verfügung stand. Das genau geeichte Thermoelement, umgeben von einem Quarzschutzrohr, stand in unmittelbarer Berührung mit dem Kontakt.

Die aus dem Ofen kommenden Reaktionsgase gingen zu einer aus drei hintereinander geschalteten Zehnkugelrohren bestehenden Absorptionsapparatur, und zwar waren von dieser Apparatur drei ganz gleiche Zweige nebeneinander geschaltet, die wechselweise benutzt wurden. Die drei gleichen Zweige waren auf ganz gleichen Gaswiderstand abgestimmt. Der Zweig *A* war ein blinder Zweig für den Durchgang der Gase, solange die Temperatur oder die Zusammensetzung des Gasgemisches oder die Gasgeschwindigkeit noch nicht genau eingestellt war; ebenso diente sie für den Durchgang der Gase nach Beendigung des Versuches. Der Zweig *B* bildete die eigentliche Versuchsapparatur für die Absorption der Reaktionsgase während der eigentlichen Versuchszeit. Der Zweig *C* wurde zur nochmaligen Kontrolle der Zusammensetzung des Gasgemisches nach Beendigung eines jeden Versuches benutzt. Die Zehnkugelrohre waren sämtlich mit 2 n Natronlauge gefüllt. Die aus den Zehnkugelrohren austretenden, nicht absorbierten Gasanteile gingen weiter noch durch eine mit schwefelsaurer Ferrosulfatlösung gefüllten Waschflasche zur Wasserstrahlpumpe. Der eigentliche Versuch dauerte in der Regel 15 Minuten.

Der Gehalt an Cyanwasserstoff in dem Gas-

Digitized by Google

gemisch der Gaspipette *D* wurde dadurch ermittelt, daß der Inhalt durch einen Luftstrom in ein mit Natronlauge beschicktes Zehnkugelrohr getrieben und der Gehalt an HCN durch Titration n/100 $AgNO_3$ unter Zusatz einiger Tropfen KJ titriert wurde, ebenso wurde der Inhalt der Absorptionsapparatur (mit n/10 $AgNO_3$) bestimmt. Als Absorptionsmittel für die Reaktionsgase wurde nur 2 n NaOH benutzt, da neben Stickoxyden auch unzersetzte Blausäure zu bestimmen war. Die von Hara und Sinozaki noch dahintergeschaltete saure Permanganatlösung war überflüssig, da NO nicht auftrat.

Zur Bestimmung der Stickoxyde und der Blausäure nebeneinander in dem Inhalt der Zehnkugelrohre des Versuchszweiges *B* wurde ein aliquoter Teil mit n/10 $AgNO_3$ titriert, das entstandene Natrium-Silbercyanid durch Zusatz einer gleichen Silbermenge ausgefällt, abfiltriert, in einem Teil des Filtrates der Gesamtstickstoff nach Dewarda bestimmt und hieraus nach Abzug der aus dem zugesetzten $AgNO_3$ stammenden Stickstoffmenge die Menge der oxydierten Blausäure berechnet. Ein andrer Teil des Filtrates wurde zur Bestimmung des Nitrites mit 40 bis 50° warmer, saurer Permanganatlösung umgesetzt. So ließ sich dann sowohl der zu N_2O_3, wie der zu NO_2 umgesetzte Anteil des Gesamtstickstoffs der Blausäure berechnen.

Nähere Einzelheiten über Apparatur und Ausführung der Versuche sind in der demnächst erscheinenden Dissertation des einen von uns nachzulesen. Ebenso sind nachstehend auch die Ergebnisse der Oxydationsversuche mit den verschiedenen Kontaktsubstanzen nur kurz zusammengefaßt.

Versuchsergebnisse.

I. Platinnetzkontakt.

A. Versuche mit Luft und mittleren Gasgeschwindigkeiten.

In der nachstehenden Tabelle der Versuchsergebnisse der Reihen mit wechselnden Gasgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ist in der ersten Spalte der Prozentgehalt an Cyanwasserstoff im Gasgemisch, in der zweiten Spalte die Gasgeschwindigkeit in cm^3/min., in der dritten Spalte die Versuchstemperatur angegeben. Die Spalten 4 bis 8 ergeben die Zusammensetzung der Reaktionsgase, nämlich Spalte 4 den Anteil an unzersetzt durchgegangenen Cyanwasserstoff, Spalte 5 die Summe der gebildeten Stickoxyde ($N_2O_3 + NO_2$) und Spalte 6 den durch Zersetzung entstandenen freien Stickstoff. Spalte 7 und 8 weisen die Einzelbeträge an N_2O_3 und NO_2 der in Spalte 5 angegebenen Summe $N_2O_3 + NO_2$ nach, und zwar sind die Spalten 4 bis 8 ausgedrückt in Prozenten des eingebrachten Stickstoffs.

Tabelle 1.

% HCN im Gas	Gas cm^3/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
5,9	163	450	60,1	38,9	1,0	10,9	28,0
5,9	163	500	1,3	70,2	28,5	41,0	29,2
5,9	163	600	0,2	84,0	15,8	55,4	28,6
5,9	163	700	0	87,5	12,5	59,9	27,6
5,9	163	800	0	72,3	27,7	44,5	27,8
5,9	163	900	0	31,6	68,4	2,2	29,4
5,8	222	450	61,2	37,8	1,0	12,4	25,4
5,8	222	500	1,8	71,2	27,0	46,6	24,6
5,8	222	600	0,6	84,6	14,8	58,6	26,0
5,8	222	700	0	88,5	11,5	63,3	25,2
5,8	222	800	0	73,0	27,0	48,1	24,9
5,8	222	900	0	32,5	67,5	7,2	25,3
6,1	340	450	66,7	32,1	1,2	8,0	24,1
6,1	340	500	3,1	72,3	24,6	48,4	23,9
6,1	340	600	0,7	84,8	14,5	59,6	25,2
6,1	340	700	0	91,0	9,0	67,2	23,8
6,1	340	800	0	79,4	20,6	54,9	24,5
6,1	340	900	0	33,1	66,9	9,5	23,6
6,3	454	450	78,3	20,2	1,5	0	20,2
6,3	454	500	4,0	74,5	21,5	51,5	23,0
6,3	454	600	0,3	85,1	14,6	61,4	23,7
6,3	454	700	0	91,3	8,7	67,2	24,1
6,3	454	800	0	80,2	19,8	56,4	23,8
6,3	454	900	0	34,0	66,0	10,0	24,0
5,9	508	450	81,9	17,4	0,7	0	17,4
5,9	508	500	3,9	70,3	25,8	45,2	25,1
5,9	508	600	0,2	86,0	13,8	61,4	24,6
5,9	508	700	0	92,1	7,9	68,0	24,1
5,9	508	800	0	81,1	18,9	55,4	25,7
5,9	508	900	0	35,7	64,3	9,9	25,8
6,1	610	450	87,1	11,8	1,1	0	11,8
6,1	610	500	4,0	62,2	33,8	38,6	23,6
6,1	610	600	0,1	88,1	11,8	64,1	24,0
6,1	610	700	0	95,3	4,7	71,5	23,8
6,1	610	800	0	84,2	15,8	60,7	23,5
6,1	610	900	0	36,6	63,4	12,4	24,2
6,0	729	450	89,0	9,6	1,4	0	9,6
6,0	729	500	15,8	45,5	38,7	22,1	23,4
6,0	729	600	0,1	89,2	10,7	64,9	24,3
6,0	729	700	0	94,0	6,0	69,4	24,6
6,0	729	800	0	84,6	15,4	60,8	23,8
6,0	729	900	0	36,9	63,1	12,4	24,5
5,9	803	450	92,0	7,5	0,5	0	7,5
5,9	803	500	53,7	28,3	18,0	6,3	22,0
5,9	803	600	0,1	88,7	11,2	65,4	23,2
5,9	803	700	0	94,2	5,8	70,3	23,9
5,9	803	800	0	85,4	14,6	61,0	24,4
5,9	803	900	0	37,7	62,3	14,0	23,7
5,8	1092	450	93,8	5,6	0,6	0	5,6
5,8	1092	500	86,4	9,2	4,4	0	9,2
5,8	1992	600	0,2	90,2	9,6	64,3	25,9
5,8	1092	700	0	94,9	5,1	70,7	24,2
5,8	1092	800	0	87,8	12,2	63,0	24,8
5,8	1092	900	0	39,8	60,2	15,9	23,9

In der vorstehenden Tabelle sind die Versuchstemperaturen zwischen 450 und 900° und die Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 163 und 1092 cm^3/min. variiert. Der Prozentgehalt des Gasgemisches wurde auf rund 6% gehalten. Die geringen Abweichungen im Prozentgehalt spielen, wie sich später noch zeigen wird, in bezug auf

Digitized by Google

die Ausbeute an Stickoxyden keine merkliche Rolle. Es wäre aber außerordentlich zeitraubend gewesen, bei der großen Menge der durchgeschickten Gase die Gaszusammensetzung ganz genau einzustellen.

Besser noch als durch die Zahlen der Tabelle bringt das Kurvenblatt Fig. 2 die Veränderungen der wechselnden Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur auf die Ausbeute zur Anschauung.

Eine Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit wirkt auf die Oxydation der Blausäure günstig, sobald Temperaturen von mehr als 600° verwendet werden; bei Temperaturen von 500° und 450° fallen die Ausbeuten an Stickoxyden mit höherer Gasgeschwindigkeit ab, es geht mehr und mehr unzersetzte Blausäure durch den Kontakt. Man muß also schließen, daß bei 450° die Reaktionsgeschwindigkeit noch so gering ist, daß bei jeder Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auch die Menge des unzersetzt durchgehenden Gases zunimmt; bei 500° kann man schon die Strömungsgeschwindigkeit bis auf 500 cm³/min. vergrößern, ehe die Umsetzung nachläßt. Dagegen ist dann bei 600° die Reaktionsgeschwindigkeit völlig ausreichend, um die Umsetzung bis zu Geschwindigkeiten von 1000 cm³/min. auf derselben Höhe zu erhalten.

Daß die Kurven mit zunehmender Gasgeschwindigkeit noch etwas ansteigen, ist nur so zu erklären, daß eine andere Reaktion, die bei niederen Gasgeschwindigkeiten mehr hervortritt, hier etwas nachläßt, und zwar ist das, wie die Tabelle zeigt, die Reaktion, die bis zum Stickstoff als Endprodukt führt.

Die höchste Ausbeute an Stickoxyden wurde bei 700° mit der größten verwendeten Gasgeschwindigkeit (1092 cm³/min.) mit 94,9 % erreicht.

Hara und Sinozaki haben mit einem 4 %igen Gase von 500° ab annähernd dieselben Ausbeuten und — wenn man ihre Werte umzeichnet — dieselbe Kurvenform erhalten, bei ihnen neigen sich allerdings bei hohen Gasgeschwindigkeiten die Kurven wieder ein wenig. Die von ihnen erreichten Maximalausbeuten lagen ebenfalls bei 700° und betrugen 95,0 bzw. 90,7 %. Abweichend von unsern Befunden ist nur ihre Kurve bei 900°, die außerordentlich hoch liegt und nicht, wie bei ihren anderen Kurven, schließlich abfällt. Der Anfang ihrer Kurven, d. h. die Verwendung kleiner Gasgeschwindigkeiten unter 250 cm³/min. macht es deutlich, daß bei zu langer Berührung der blausäurehaltigen Gase mit dem Kontakte die Oxydation über die Stickoxydbildung hinaus bis zum Stickstoff geht, wodurch die Ausbeuten geringer sind. Andrerseits müßte auch bei zu großen Gasgeschwindigkeiten, etwa über 1200 cm³ bei Temperaturen von über 600° eine Verminderung der Ausbeute eintreten, da hier die Zeit der Berührung des Kontaktes gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit zu klein wird. Das deuten tatsächlich die Kurven der japanischen Forscher an, bei unseren Versuchen dagegen, mit dem wesentlich dichtmaschigeren Platinnetz (sie hatten nur 1540 Maschen/cm³ gegen 3600 bei uns), wird dieser Abfall bis zu Geschwindigkeiten von 1092 cm³/min. noch nicht erreicht.

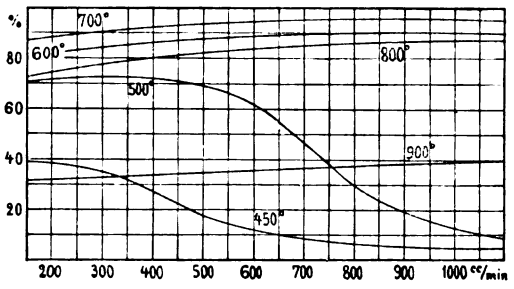


Fig. 2.

Auch von Zawadzki und Lichtenstein[1]) liegen einige Versuche über die Umsetzung des Cyanwasserstoffs bei verschiedenen Geschwindigkeiten vor. Zeichnet man ihre Zahlen graphisch auf, so ergeben sich Kurven mit ganz unregelmäßigem Verlaufe.

Bei Betrachtung der Tabelle 1 fällt nun auf, daß in der Spalte 6, in der die bis zum Stickstoff oxydierten Anteile eingetragen sind, die Stickstoffgehalte bei allen Geschwindigkeiten merkwürdig wechseln, und zwar sind bei 500° die Stickstoffgehalte außerordentlich groß, sie gehen dann herunter, sind immer bei 700° am geringsten und steigen nachher bei 800° und namentlich bei 900° wieder stark an. Diese Erscheinung wiederholt sich bei allen Versuchsreihen mit den verschiedenen Gasgeschwindigkeiten. Die Erklärung hierfür wird später bei der Besprechung der chemischen Umsetzungen gegeben werden.

Gruppiert man das Zahlenmaterial der Tabelle 1 in der Weise, daß man auf der Abszisse die Temperaturen aufträgt, so steigen die Kurven sämtlicher Geschwindigkeiten oberhalb 500° bis 600° schon fast zur Höhe der größten Ausbeuten an, die bei etwa 700° erreicht wird, dann fallen die Kurven bis zu 900° wieder sehr stark ab.

Die folgenden Versuchsreihen wurden ausgeführt mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 300 cm³/min. unter gleichzeitiger Veränderung des Prozentgehaltes des Gases an Cyanwasserstoff, dessen Menge von 2 bis 12 % variiert wurde. Die Versuchsergebnisse sind für das Temperaturgebiet von 450 bis 900° in Tabelle 2 zusammengestellt.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt ganz allgemein, daß bei niederen Blausäuregehalten ganz ähnliche Verhältnisse auftreten, wie wir sie schon aus den vorhergehenden Versuchen mit dem 6 %igen Gasgemisch kennen. Noch deutlicher wird das, wenn

[1]) Roczniki Chemji 6, 833 (1926).

Digitized by Google

Tabelle 2.

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
2,1	298	450	12,4	62,9	24,7	18,6	44,3
2,1	298	500	1,7	68,1	30,2	22,9	45,2
2,1	298	600	0	76,3	23,7	32,4	43,9
2,1	298	700	0	84,1	15,9	39,1	45,0
2,1	298	800	0	69,5	30,5	24,7	44,8
2,1	298	900	0	31,7	68,3	0	31,7
4,0	303	450	26,8	53,2	20,0	13,1	40,1
4,0	303	500	2,0	69,0	29,0	29,3	39,7
4,0	303	600	0	83,7	16,3	44,3	39,4
4,0	303	700	0	88,5	11,5	49,6	38,9
4,0	303	800	0	74,3	25,7	34,0	40,3
4,0	303	900	0	32,9	67,1	0	32,9
6,2	297	450	47,3	34,5	18,2	12,2	22,3
6,2	297	500	3,0	71,7	25,3	49,8	21,9
6,2	297	600	0	85,6	14,4	62,6	23,0
6,2	297	700	0	91,0	9,0	69,2	21,8
6,2	297	800	0	76,7	23,3	54,1	22,6
6,2	297	900	0	32,2	67,8	9,1	23,1
8,1	304	450	72,2	23,9	3,9	8,6	15,3
8,1	304	500	8,3	46,6	45,1	30,6	16,0
8,1	304	600	0	79,7	20,3	63,5	16,2
8,1	304	700	0	84,0	16,0	68,3	15,7
8,1	304	800	0	65,2	34,8	49,1	16,1
8,1	504	900	0	25,6	74,4	10,4	15,2
10,0	301	450	98,0	0	2,0	0	0
10,0	301	500	84,1	14,8	1,1	3,0	11,8
10,0	301	600	0	63,2	36,8	51,0	12,2
10,0	301	700	0	68,9	31,1	56,5	12,4
10,0	301	800	0	41,3	58,7	29,7	11,6
10,0	301	900	0	15,5	84,5	4,5	11,0
11,9	306	450	99,0	0	1,0	0	0
11,9	306	500	94,2	4,0	1,8	0	4,0
11,9	306	600	0	31,3	68,7	25,2	6,1
11,9	306	700	0	36,4	63,6	30,7	5,7
11,9	306	800	0	21,7	78,3	15,7	6,0
11,9	306	900	0	8,3	91,7	2,9	5,4

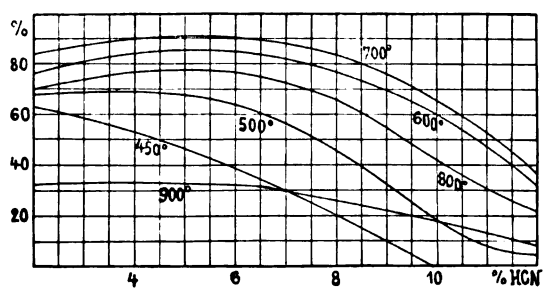


Fig. 3.

man die Zahlenwerte graphisch aufträgt (Fig. 3) und dieselbe mit den Kurven von Tafel 1 vergleicht. Erst bei höheren Blausäurekonzentrationen fallen die Ausbeuten erheblich ab, weil, wie sich später zeigen wird, der vorhandene Sauerstoff der Luft in dem Gemisch zur völligen Oxydation immer weniger ausreicht. Auch in Tafel 2 zeigt sich, daß bei 450° die Ausbeute mit jeder Steigerung des Blausäuregehaltes abfällt; bei 500° beginnt der Abfall erst bei etwa 5% Blausäure. Dagegen zeigt sich auch hier wieder, daß bei 600° und namentlich bei 700° die Verhältnisse sich völlig ändern, insofern hier bis zu etwa 7% Blausäure im Gas die Ausbeuten noch etwas ansteigen und dann erst abfallen. Die 700°-Kurve erreicht das Maximum von 91% Umsetzung mit einem Gasgemisch, das etwas mehr als 6% Blausäure enthielt. Auch hier wieder liegen die Kurven der Versuche bei 800° und ganz besonders die bei 900° wesentlich unter denen von 600° und 700°. Die Ursache hierfür ergibt sich aus der Spalte 6 der Tabelle, die zeigt, daß die Reaktionen, die die Oxydation bis zum Stickstoff führen, bei den hohen Temperaturen außerordentlich in den Vordergrund treten.

Unzersetzte Blausäure geht, wie Spalte 4 der Tabelle zeigt, nur bei Temperaturen von 450° und 500° durch den Kontakt, und zwar mit der Zunahme der Konzentration in stark ansteigender Menge, ein Zeichen dafür, daß bei diesen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit noch ungenügend ist. Bei 450° wird außerdem bei der angewandten Gasgeschwindigkeit die Gleichgewichtskonstanz noch nicht erreicht, da bei dieser Temperatur, wenigstens bis zu 8% HCN im Gas weniger freier Stickstoff auftritt, als bei 500°. Faßt man die Versuche mit 8% und 10% HCN für sich ins Auge, so fallen die Unterschiede der Versuche bei 500° direkt auf. Im ersteren Falle sind neben 8,3% unzersetzter Blausäure 45,1% Stickstoff, im anderen Falle 84,1% unzersetzter Blausäure neben 1,1% Stickstoff vorhanden. Dieser Unterschied hängt unmittelbar mit der Menge des im Luft-Blausäuregemisch vorhandenen Sauerstoffs zusammen. Rechnet man nämlich den Sauerstoffbedarf so aus, daß der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Stickstoff zu Stickstoffdioxyd verbrennt, so geht die Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,HCN + 9\,O = 2\,NO_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$

vor sich. Bei Verwendung eines 4%igen Gasgemisches müssen dann im Reaktionsgas noch 11,3% Sauerstoff, bei einem 6%igen Gase nur noch 6,3% und bei einem 8%igen Gase nur 1,17% Sauerstoff noch vorhanden sein. Bei einem 10%igen Gasgemische reicht also der zur Verfügung stehende Luftsauerstoff nicht mehr zur völligen Oxydation zu Stickstoffdioxyd aus. Die so berechneten Zahlen haben aber keine absolute Gültigkeit, da, wie nachher gezeigt wird, ein sehr großer Teil des Stickstoffs nicht zu NO_2, sondern nur zu N_2O_3 verbrennt, und da ja außerdem niemals eine hundertprozentige Umsetzung erreicht wird. Die Grenze, bis zu der der Luftsauerstoff noch ausreicht, wird also noch etwas über 8% liegen. Bei der katalytischen Ammoniakoxydation liegt diese Grenze etwas über 10%.

Gruppiert man die Werte wieder anders und zeichnet dieselben in ein Kurvenblatt ein, auf dessen Abszisse die Temperaturen aufgetragen sind, so

Digitized by Google

ergibt sich eine Kurvenschar der Gasgemische von 2 bis 8% Blausäure, die ziemlich nahe beieinanderliegen, die von mittleren Werten aufsteigen, bei etwa 700 ihr Maximum erreichen und dann wieder zu mittleren Werten abfallen; nur die Kurven mit dem 10- und 12%igen Gasgemische zeigen einen wesentlich flacheren Verlauf, weil hier die Verbrennung aus Sauerstoffmangel nicht mehr vollständig ist (Fig. 4). Der Abfall der Ausbeuten vom Maximum bei 700° aus, sowohl nach der Seite der tieferen, wie der höheren Temperatur, erklärt sich, wie Spalte 6 der Tabelle 2 zeigt, durch das Auftreten von Reaktionen, die freien Stickstoff liefern. Wie sich später noch zeigen wird, sind es aber in beiden Temperaturgebieten nicht die gleichen Reaktionen.

Auch von Hara und Sinozaki sind ähnliche Versuchsreihen mit Variation des Blausäuregehaltes im Gasgemisch von 2,5 bis 14,7% bei verschiedenen Temperaturen gemacht worden. Die Kurven nehmen fast genau denselben Verlauf, wie diejenigen von unseren Versuchen; das Maximum wurde ebenfalls bei 700° gefunden, und zwar bei einem 4%igen und einem 7,8%igen Gasgemische. Die Höchstausbeute an Stickoxyden erreichte allerdings nur 87%.

Bei den bisherigen graphischen Aufzeichnungen ist immer die Gesamtsumme der Stickoxyde ($N_2O_3 + NO_2$) berücksichtigt, es ist aber für manche Zwecke sehr erwünscht zu wissen, in welchen Mengenverhältnissen N_2O_3 sich neben NO_2 bildet. Die letzten beiden Spalten der Tabellen geben die Mengen an Blausäure-Stickstoff an, die in die beiden Oxyde umgewandelt sind. In dem Kurvenblatt (Fig. 5) sind nun der besseren Übersichtlichkeit halber die Werte eingezeichnet, die bei der Umsetzung eines 6%igen Gasgemisches bei 729 cm³/min. Geschwindigkeit im Temperaturgebiet von 450 bis 900° erhalten wurden. Ein Blick auf die Fig. 5 zeigt, daß die Menge an N_2O_3 ebenfalls bis zum Maximum bei 700° zunimmt und dort 69,4% beträgt, während die NO_2-Menge sich zwischen 500 und 900° dauernd nur zwischen 23,4 und 24,6% bewegt, also fast immer die gleiche bleibt. Trägt man in dasselbe Kurvenblatt auch noch die Menge der durchgegangenen unzersetzten Blausäure ein, so sieht man, daß dieselbe bis zu etwa 550° vollständig aus den Reaktionsgasen verschwindet. Was oberhalb dieser Kurve und derjenigen von NO_2 liegt, also die Differenz zwischen den Beträgen von $NO_2 + N_2O_3$ bzw. $N_2O_3 + NO_2 + HCN$ und 100% ist freier Stickstoff. Die Beträge an freiem Stickstoff sind diesseits und jenseits des Maximums wesentlich größer als beim Maximum (700°) selbst; aber auch beim Maximum sind noch etwa 6% freier Stickstoff vorhanden. Man kann annehmen, daß, wie später noch näher erörtert werden wird, oberhalb des Maximums der Ausbeute die Oxydation mit zunehmender Temperatur über die Bildung von Stickoxyden hinaus bis zum Stickstoff fortschreitet, und zwar nach folgender Gleichung

$$2\,HCN + 5\,O = N_2 + 2\,CO_2 + H_2O + 317200.$$

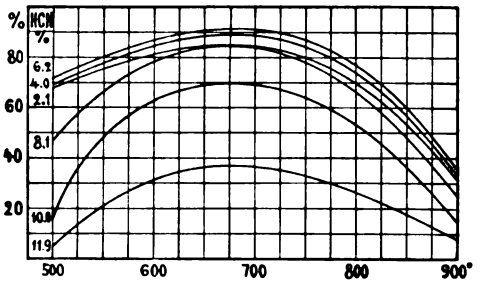


Fig. 4.

Die großen Stickstoffmengen, die vor der Erreichung des Maximums auftreten, müssen aber auf eine andre Reaktion zurückzuführen sein. Wir (Neumann und Rose[1]) haben bei der katalytischen Ammoniakoxydation früher schon das gleiche Bild beobachtet und haben gezeigt, daß diese bei niederen Temperaturen auftretenden großen Stickstoffmengen auf eine sekundäre Umsetzung der frischgebildeten Stickoxyde mit dem noch in den Gasen vorhandenen Ammoniak zurückzuführen sind:

$$4\,NH_3 + 6\,NO = 5\,N_2 + 6\,H_2O + 431600\,cal,$$

auch bei der Blausäureoxydation tritt eine ganz ähnliche Reaktion ein, nämlich

$$4\,HCN + 10\,NO = 7\,N_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 850000\,cal,$$

die freien Stickstoff liefert, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

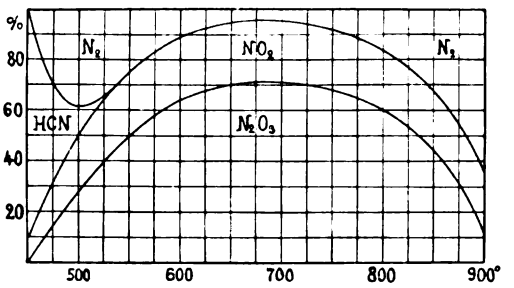


Fig. 5.

Bei den Versuchen wurden noch folgende Beobachtungen gemacht. In den Reaktionsgasen findet sich bis zu 600° C eine Spur Ammoniak, diese beträgt nur etwa 0,1% der angewandten Blausäuremenge und kann daher bei der Berechnung der Stickoxydausbeuten außer Betracht bleiben. Das Auftreten dieser kleinen Ammoniakmengen, die nur durch besondere Versuche nachweisbar sind, ist aber in theoretischer Hinsicht, d. h. in bezug auf die Aufklärung des Chemismus

[1]) Ztschr. angew. Chem. **33**, 41 (1920).

Digitized by Google

der Oxydation von Interesse und wird später im Zusammenhang mit anderen Erläuterungen besprochen werden. Das Auftreten dieser Ammoniakspuren ist auch schon von Wehrheim und von Hara und Sinozaki beobachtet worden.

Bisweilen beobachtet man auch an der Oberfläche des Absorptionsmittels weiße Nebel, ihre Menge ist sehr gering, sie treten aber nicht erst an der Berührungsfläche auf, sondern kommen schon aus dem Reaktionsrohr. Sie ließen sich mit einem mit Glaswolle fest vollgestopften Glasrohre restlos abfiltrieren. Sie bestanden aus Dämpfen von Salpeter- und salpetriger Säure. Sie sind auch von Hara und Sinozaki beobachtet worden. Diese Nebel erscheinen aber nur manchmal unter bestimmten Bedingungen, sie konnten nicht experimentell erzwungen werden. Offenbar spielt hierbei das Wasser eine Rolle, denn die japanischen Forscher geben an, daß über konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Natronlauge, konzentrierter Chlorcalciumlösung diese weißen Nebel nicht auftreten.

B. Versuche mit mehreren Platinnetzen, hohen Gasgeschwindigkeiten und reinem Sauerstoff.

In letzter Zeit ist man bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure in der Technik vielfach dazu übergegangen, an Stelle von Luft eine an Sauerstoff angereicherte Luft bei wesentlich größeren Gasgeschwindigkeiten anzuwenden.

Andrerseits hat man auch neuerdings in der Praxis versucht, höhere Drucke zu verwenden, da hierbei die Ausbeute in der Volumeneinheit erheblich heraufgesetzt wird[1]).

Im folgenden sind nun einige Versuche ausgeführt worden, um auch die Blausäureoxydation bei höheren Gasgeschwindigkeiten in reinem Sauerstoff zu studieren. Von Druckversuchen mußte bei Blausäure aus den früher erwähnten Gründen abgesehen werden.

Wollte man bei den bisher benutzten Apparatureinrichtungen die Gasgeschwindigkeit stark erhöhen, so würde es sehr große Schwierigkeiten gemacht haben, eine völlige Absorption der Reaktionsprodukte zu erzielen; es wurden deshalb zur Vermeidung dieses Übelstandes die Gasgeschwin-

Tabelle 3
(ein Platinnetz).

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
6,3	4085	600	42,3	51,0	6,7	3,7	47,3
6,3	4085	700	27,0	56,1	16,9	6,3	49,8
6,3	4085	800	15,5	54,4	30,1	5,8	48,6
6,3	4085	900	7,0	49,2	43,8	5,2	44,0
6,3	4085	1000	0,9	42,0	57,1	2,1	39,9

Tabelle 4
(zwei Platinnetze).

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
4,7	3900	600	6,4	88,2	5,4	59,7	28,5
4,7	3900	700	2,1	96,0	1,9	67,9	28,1
4,7	3900	800	1,3	89,0	9,7	61,3	27,7
4,7	3900	900	0,6	73,5	25,9	45,2	28,3
4,7	3900	1000	0,2	54,2	45,6	26,2	28,0
6,3	6100	600	10,0	86,4	3,6	61,3	25,1
6,3	6100	700	4,1	93,0	2,9	68,3	24,7
6,3	6100	800	1,6	86,1	12,3	62,1	24,0
6,3	6100	900	0,8	73,9	25,3	48,6	25,3
6,3	6100	1000	0,4	57,6	42,0	32,6	25,0
5,4	7950	600	14,2	80,3	5,5	58,1	22,2
5,4	7950	700	7,0	88,6	4,4	66,7	21,9
5,4	7950	800	3,2	84,5	12,3	62,9	21,6
5,4	7950	900	1,1	74,8	24,1	52,8	22,0
5,4	7950	1000	0,7	61,3	38,0	39,5	21,8
6,0	9080	600	18,3	76,5	5,2	56,1	20,4
6,0	9080	700	10,0	85,7	4,3	65,8	19,9
6,0	9080	800	4,5	83,6	11,9	64,1	19,5
6,0	9080	900	1,6	76,2	22,2	56,1	20,1
6,0	9080	1000	0,9	66,0	33,1	46,0	20,0
5,6	11700	600	20,8	74,5	4,7	56,1	18,4
5,6	11700	700	15,3	82,1	2,6	64,1	18,0
5,6	11700	800	8,7	80,9	10,4	63,3	17,6
5,6	11700	900	5,6	77,2	17,2	59,1	18,1
5,6	11700	1000	1,9	70,1	28,0	52,2	17,9

Tabelle 5
(vier Platinnetze).

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3 + NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
9,1	4000	600	0,8	80,0	19,2	24,7	55,3
9,1	4000	700	0,6	87,2	12,2	33,5	53,7
9,1	4000	800	0,4	86,1	13,5	32,1	54,0
9,1	4000	900	0,1	78,8	21,1	23,0	55,8
9,1	4000	1000	0,0	67,9	32,1	12,8	55,1
7,2	5920	600	2,5	82,8	14,7	32,6	50,2
7,2	5920	700	1,2	88,2	10,6	40,1	48,1
7,2	5920	800	0,7	87,1	12,2	35,8	51,3
7,2	5920	900	0,2	81,4	18,4	31,3	50,1
7,2	5920	1000	0,0	73,0	27,0	23,3	49,7
6,9	8040	600	5,8	84,0	10,2	35,6	48,4
6,9	8040	700	2,5	89,9	7,6	42,7	47,2
6,9	8040	800	1,2	88,3	10,5	40,7	47,6
6,9	8040	900	0,7	85,0	14,3	36,5	48,5
6,9	8040	1000	0,3	78,1	21,6	30,2	47,9
6,5	9760	600	8,6	85,2	6,2	43,2	42,0
6,5	9760	700	3,8	91,0	5,2	48,3	42,0
6,5	9760	800	1,7	89,8	8,5	48,0	41,8
6,5	9760	900	0,9	88,0	11,1	45,7	42,3
6,5	9760	1000	0,4	82,7	16,9	40,6	42,1
6,7	11500	600	11,2	87,0	1,8	47,3	39,7
6,7	11500	700	6,0	92,1	1,9	52,1	40,0
6,7	11500	800	3,0	91,0	6,0	51,7	39,3
6,7	11500	900	1,2	89,7	9,1	49,1	40,6
6,7	11500	1000	0,5	87,5	12,0	47,4	40,1

[1]) Chem. Met. Eng. **35**, 474 (1928).

Digitized by Google

digkeiten in der bisherigen Größenordnung beibehalten, dagegen wurde die Kontaktfläche des Netzes nur 10 mm² groß gemacht, d. h. auf $^1/_{10}$ verkleinert, so daß also auf die Flächeneinheit des Kontaktes die 10fachen Strömungsgeschwindigkeiten angewandt werden konnten.

Die Verwendung von Sauerstoff bedingte einige weitere Vorsichtsmaßregeln, da selbst bei Mischungen mit wenig Blausäure unerwartete Explosionen eintraten. Durch Zwischenschaltung dreier feinporiger Glasfilter von Schott vor den Kontaktofen konnten die Explosionen verhindert werden.

Es wurden Versuche durchgeführt mit einem Platinnetz (3600 Maschen/cm²) und 4 l Gas in der Minute, bei 600 bis 1000°, ferner mit 2 Platinnetzen bei denselben Temperaturen mit 4 bis 12 l Gasgeschwindigkeit, und schließlich mit 4 Platinnetzen mit 4 bis $11^1/_2$ l Gasdurchgang. Die Konzentration an Blausäure schwankte um 6% herum. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Man sieht sofort, daß bei Verwendung von einem Platinnetz durch die Vergrößerung der Durchströmungsgeschwindigkeit die Ausbeute an Stickoxyden fast auf die Hälfte heruntersinkt, und zwar wird, auch bei sämtlichen anderen Versuchen, die Ausbeute mit zunehmender Temperatur etwas geringer. Bei allen Versuchen aber liegt wieder das Maximum bei 700°. Trägt man die Ergebnisse graphisch auf, wie das im Kurvenblatt (Fig. 6) für die Versuche mit einem Platinnetz und den 4 Platinnetzen geschehen ist, so beobachtet man zunächst, daß bei den größeren Gasgeschwindigkeiten der Abfall auf der Seite der hohen Temperaturen wesentlich geringer ist als bei den früheren Versuchen. Bei dem Versuch mit einem Netz gehen bei der großen Gasgeschwindigkeit beträchtliche Mengen unzersetzter Blausäure durch den Kontakt; ähnliches zeigt sich dann auch noch bei Verwendung von 2 Netzen mit steigender Gasgeschwindigkeit, bei 4 Netzen dagegen ist die unzersetzte Menge an Blausäure in den Reaktionsgasen bei 4 bis 6 l Durchgang äußerst gering, sie steigt aber bis zu doppelten Geschwindigkeiten auch wieder etwas an. Wie aus der Gestalt der Kurven hervorgeht, wirken sich die hohen Gasgeschwindigkeiten auf alle Fälle in der Richtung aus, daß die Verbrennung zu freiem Stickstoff mehr und mehr hintangehalten wird. Bei den Kurven der Versuche mit 2 Platinnetzen (die nicht mit eingezeichnet sind), überschneiden sich bei etwa 870° die Kurven aller Geschwindigkeiten von 4 bis 12 l und geben dabei sämtlich die Ausbeute von etwa 80%.

Die Versuche mit den 4 Platinnetzen zeigen also, daß man auch bei sehr großen Gasgeschwindigkeiten und bei Verwendung von Sauerstoff noch außerordentlich gute Umsetzungen ($87^1/_2$ bis 92%) erhält, wenn man die Kontaktmaße entsprechend wählt. Dieser Erfolg kommt offenbar dadurch zustande, daß bei einem Netze bei den großen Gasgeschwindigkeiten eine bestimmte Menge Gas durch die Maschen des Netzes hindurchgeht und entweder nicht auf die nötige Temperatur kommt oder die Drahtoberfläche nicht berührt. Die 4fache Netzschicht wirkt dagegen wie eine längere Kontaktschicht.

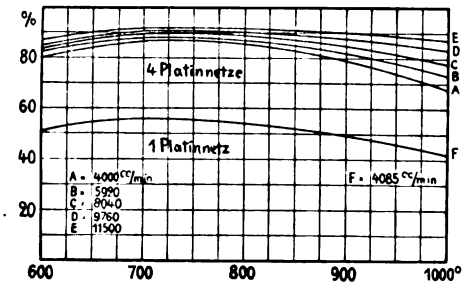


Fig. 6.

2. Oxydische Kontaktsubstanzen.

Ebenso wie früher bei unsern Versuchen der Ammoniak-Oxydation wurden auch jetzt außer Platinnetz noch einige oxydische Kontaktsubstanzen wie Eisenoxyd, Eisenoxyd mit Wismut, Eisenoxyd mit Alkali, Kupferoxyd und Nickeloxyd auf ihre Wirksamkeit geprüft.

Die Herstellung der Kontaktmassen erfolgt im allgemeinen in der Weise, daß aus Ferrinitratlösung mit Ammoniak Eisenhydroxyd ausgefällt und gut ausgewaschen, abfiltriert und schwach getrocknet wurde, woraus dann kleine, ein paar Millimeter große Kügelchen geformt wurden, die nach weiterem Trocknen als Kontaktsubstanz in ein Quarzbecherchen von 1 cm² Querschnitt gebracht und 1 cm hoch aufgeschichtet wurden. Bei den gemischten Katalysatoren wurde das Wismutoxyd bzw. Alkali dem feuchten Eisenhydroxyd beigemischt. Für die Herstellung von Kupferoxyd und Nickeloxyd wurde Drahtnetz im Sauerstoffstrom in die entsprechenden Oxyde verwandelt.

A. Reines Eisenoxyd.

Zunächst wurden Versuche mit reinem Eisenoxyd durchgeführt. Die Versuchstemperatur wurde zwischen 500 und 1000°, die Gasgeschwindigkeit von 300 bis etwa 1000 cm³/Min. variiert, der Blausäuregehalt im Gase betrug 5,1 bis 5,9%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Wie ein Blick auf die Tabelle und die Fig. 7 zeigt, liegt bei Verwendung von Eisenoxyd als Katalysator das Temperaturoptimum der Umsetzung höher als beim Platin, nämlich bei 900°, außerdem erreichen die Ausbeuten auch nicht ganz die Höhe, wie bei Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz; es wiederholen sich also hier fast die gleichen Erscheinungen, die wir früher bei der Ammoniakoxydation festgestellt haben. Beim Ammoniak wurden mit Platin bei 500° 95,7%, mit Eisenoxyd bei 670° 87% oxydiert, bei der

Digitized by Google

Tabelle 6.
(Reines Eisenoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 + NO_2	N_2	N_2O_4	NO_2
5,9	338	500	4,9	37,3	57,8	13,9	23,4
5,9	338	600	0,7	52,4	46,9	28,5	23,9
5,9	338	700	0	56,6	43,4	34,0	22,6
5,9	338	800	0	60,1	39,9	36,0	24,1
5,9	338	900	0	62,5	37,5	39,5	23,0
5,9	338	1000	0	58,4	41,6	35,6	22,8
5,7	548	500	5,4	41,8	52,8	16,1	25,7
5,7	548	600	0,9	55,6	43,5	29,3	26,3
5,7	548	700	0	63,8	36,2	36,8	27,0
5,7	548	800	0	67,3	32,7	41,9	25,4
5,7	548	900	0	69,5	30,5	42,3	27,2
5,7	548	1000	0	64,2	35,8	38,7	26,5
5,1	757	550	4,3	56,0	39,7	25,0	31,0
5,1	757	600	2,1	64,4	33,5	32,2	32,2
5,1	757	700	0	72,7	27,3	41,8	30,9
5,1	757	800	0	78,1	21,9	46,7	31,4
5,1	757	900	0	80,3	19,7	49,8	30,5
5,1	757	1000	0	77,4	22,6	46,4	31,0
5,1	969	550	9,3	57,5	33,2	26,9	30,6
5,1	969	600	3,8	72,9	23,3	41,5	31,4
5,1	969	700	0	79,0	21,0	48,1	30,9
5,1	969	800	0	84,2	15,8	52,2	32,0
5,1	969	900	0	85,4	14,6	53,7	31,7
5,1	969	1000	0	82,3	17,7	51,0	31,3

Blausäureoxydation mit Platin bei 700° 95%, mit Eisenoxyd bei 900° bestenfalls 85,4%.

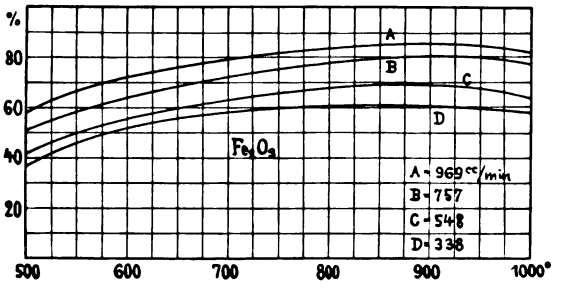


Fig. 7.

Auffällig ist bei den Versuchen am Eisenoxyd kontakt, daß schon bei niedrigen Temperaturen um 500° herum die Umsetzung gleichmäßiger und besser einsetzt, als am Platin.

Hara und Sinozaki haben auch eine Anzahl Versuche mit Eisenoxyd als Katalysator angestellt, sie haben aber damit (auch wenn der Katalysator durch Erhitzen in 30%igem HCN-Gemisch „aktiviert" worden war) nur sehr schwankende Resultate erhalten. Sie finden das Maximum der Umsetzung merkwürdigerweise bei 700°, während darüber hinaus die Ausbeuten rapid herunterfallen. Ihre beste Umsetzung betrug nur 77,5%.

Trägt man, ähnlich wie das in dem Diagramm, Fig. 5, geschehen ist, unsre Ausbeuten an NO_2 und N_2O_3 der letzten beiden Spalten für sich auf, so beobachtet man, daß auch hier der Gehalt an NO_2 in den Gasen nicht sehr schwankt und sich nur in den Grenzen von etwa 23 bis 31% bewegt. Mit Zunahme der Gesamtmenge an Stickoxyden mit steigender Temperatur steigt also in der Hauptsache der Gehalt an N_2O_8 an. Das Gebiet der unzersetzten Blausäure im Diagramm schrumpft beim Eisenoxyd, wie sofort aus der Spalte 4 der Tabelle zu erkennen ist, außerordentlich zusammen.

B. Eisenoxyd mit Wismutoxyd.

Nach dem DRP. 283824 der Bad. Anilin- und Sodafabrik kann die Wirksamkeit des Eisenoxydkatalysators bei der Ammoniakoxydation durch Beimengung von 3 bis 4% Wismutoxyd wesentlich gesteigert werden. Wir haben (Neumann und Rose) diese Angabe durchaus bestätigen können; es wurden mit diesem Mischkatalysator fast 95% Umsatz erreicht, und zwar schon bei 550 bis 600°, gegen 700° beim Eisenoxyd. Es war deshalb naheliegend, diesen ausgezeichneten Mischkatalysator auch für die Blausäureoxydation zu verwenden. Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.
(Eisenoxyd mit 5% Wismutoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 + NO_2	N_2	N_2O_4	NO_2
6,0	333	500	8,9	55,3	35,8	31,5	23,8
6,0	333	600	1,4	75,4	23,2	51,4	24,0
6,0	333	700	0	84,6	15,4	61,7	22,9
6,0	333	800	0	79,9	20,1	56,2	23,7
6,0	333	900	0	71,2	28,8	47,7	23,5
6,0	333	1000	0	59,7	40,3	35,6	24,1
5,9	550	500	4,1	57,0	39,0	33,2	23,8
5,9	550	600	0,2	78,3	21,5	53,9	24,4
5,9	550	700	0	87,9	12,1	62,9	25,0
5,9	550	800	0	86,4	13,6	61,7	24,7
5,9	550	900	0	78,2	21,8	52,9	25,3
5,9	550	1000	0	67,2	32,8	42,3	24,9
6,2	776	500	6,5	60,4	33,1	37,5	22,9
6,2	776	600	0,3	82,3	17,4	59,2	23,1
6,2	776	700	0	88,6	11,4	65,8	22,8
6,2	776	800	0	87,0	13,0	64,4	22,6
6,2	776	900	0	80,4	19,6	57,4	23,0
6,2	776	1000	0	70,6	29,4	48,3	22,3
6,1	985	500	7,4	63,5	29,1	40,5	23,0
6,1	985	600	0,6	81,6	17,8	57,4	24,2
6,1	985	700	0	90,8	9,2	67,1	23,7
6,1	985	800	0	86,4	13,2	62,3	24,5
6,1	985	900	0	81,3	18,7	57,2	24,1
6,1	985	1000	0	71,2	28,8	47,9	23,3

Die Versuche, in ganz gleicher Weise angestellt wie beim Eisenoxyd, sind graphisch in der Fig. 8 eingezeichnet. Der Unterschied gegen das reine Eisenoxyd (Tabelle 6) fällt sofort auf. Das Optimum, das beim Eisenoxyd bei etwa 900° liegt, wird bei dem Mischkatalysator bei allen Gasgeschwindigkeiten schon bei 700° angetroffen und außerdem erreicht das Maximum der Ausbeute

Digitized by Google

bei der größten Gasgeschwindigkeit von annähernd 1000 cm³/Min. beim Mischkatalysator 90,8% gegenüber 85,4% beim Eisenoxyd. Daß der Mischkatalysator wesentlich besser katalysiert, zeigt sich schon dadurch, daß die Ausbeuten schon bei 500° höhere sind, als wie beim Eisenoxyd, namentlich aber auch dadurch, daß die vier Kurven der wechselnden Gasgeschwindigkeit von 300 bis 1000 cm³ beim Mischkatalysator so eng beieinanderliegen, d. h., daß die Gasgeschwindigkeit hier nur einen relativ geringen Einfluß ausübt.

Das mit Wismutoxyd versetzte Eisenoxyd ist also auch für die Blausäureoxydation ein ausgezeichneter Katalysator, der an die Wirksamkeit des Platins fast heranreicht.

Hara und Sinozaki[1]) haben auch Versuche mit Mischungen von Eisenoxyd und Wismutoxyd mit verschiedenen Gehalten an Bi_2O_3 ausgeführt, sie finden mit der 5%igen Mischung bei 700° maximal 88,5% Umsetzung, mit einer 15%igen Mischung bei 700° sogar 92,4%, allerdings mit einem etwas ärmeren Gasgemisch. Auffällig ist in ihrer graphischen Wiedergabe, daß die Ausbeute hinter dem bei etwa 650° liegenden Maximum stark herunterfällt, so daß bei 800° nur noch 16% Umsetzung verzeichnet wurden. Diese Beobachtungen müssen, ebenso wie die früheren am Eisenoxyd, ein Irrtum sein. Unsre Kurven verlaufen noch bis zu 1000° ganz regelmäßig weiter.

Für die ausgezeichnete Wirkung des Wismutoxyds als Katalysator haben wir bis jetzt keine sichere Erklärung gefunden. Merkwürdig ist jedoch, daß bei den Versuchen von Moureu Dufraisse und Badoche[2]) über die Autoxydation und antioxygene Wirkung von Arsen, Antimon und Wismut auf organische Substanzen, das Wismutoxyd sich als „oxydationshemmend" erwies. Auch in unserem Falle werden durch den Wismutzusatz bessere Ausbeuten erzielt, weil die vollständige Oxydation bis zum Stickstoff durch das Wismutoxyd gehemmt wird.

Eisenoxyd und Alkali.

K. A. Hofmann[3]) hat Versuche über die Wirkung alkalischer Oberflächen bei der Oxydation mit Ammoniak angestellt und hat gezeigt, daß man Ammoniak bei verhältnismäßig niederen Temperaturen (unterhalb 310°) mit Natronkalk in Nitrit und Nitrat überführen kann, wenn man dem Natronkalk geringe Mengen von Aktivatoren wie Nickeloxyd, Kupferoxyd, Mangandioxyd, Silber usw. zusetzt. Dabei vollzieht sich die Umsetzung zwischen Ammoniak und Sauerstoff nur an der adsorbierenden Oberfläche, jedoch nicht im Gasraum.

Es wurden mit einer solchen Kontaktmasse, bestehend aus Eisenoxyd mit 10% Kaliumoxyd, auch einige Versuchsreihen in derselben Weise wie mit den andern Kontaktsubstanzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle Nr. 8 zusammengestellt.

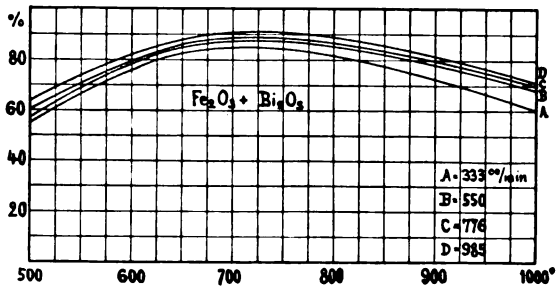


Fig. 8.

Tabelle 8.

(Eisenoxyd mit 10% K_2O.)

% HCN im Gas	Gas cm³/ Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	N_2O_3 + NO_2	N_2	N_2O_3	NO_2
5,0	326	550	0	32,1	67,9	20,1	12,0
5,0	326	600	0	43,5	56,5	32,1	11,4
5,0	326	700	0	50,6	49,4	39,9	10,7
5,0	326	800	0	57,6	42,4	45,5	12,1
5,0	326	900	0	58,0	42,0	46,8	11,2
5,0	326	1000	0	49,2	50,8	38,7	10,5
5,1	540	550	0,3	40,4	59,3	30,2	10,2
5,1	540	600	0	46,1	53,9	35,3	10,8
5,1	540	700	0	57,2	42,8	45,8	11,4
5,1	540	800	0	61,5	38,5	50,9	10,6
5,1	540	900	0	62,2	37,8	50,3	11,9
5,1	540	1000	0	56,4	43,6	46,1	10,3
4,7	747	550	0,4	50,4	49,2	38,2	12,2
4,7	747	600	0	58,7	41,3	46,8	11,9
4,7	747	700	0	63,3	36,7	52,3	11,0
4,7	747	800	0	65,1	34,9	54,4	10,7
4,7	747	900	0	65,9	34,1	53,8	12,1
4,7	747	1000	0	61,6	38,4	50,4	11,2
4,9	965	550	0,7	55,6	43,7	43,2	12,4
4,9	965	600	0	62,7	37,3	50,6	12,1
4,9	965	700	0	66,3	33,7	55,4	10,9
4,9	965	800	0	70,5	29,5	59,0	11,5
4,9	965	900	0	71,3	28,7	60,6	10,7
4,9	965	1000	0	67,8	32,2	56,2	11,6

Bei Betrachtung der Tabelle fällt auf, daß bei diesen Versuchen die Menge des unzersetzt durchgehenden Blausäuregases außerordentlich gering geworden, bzw. von 600° ab bereits völlig verschwunden ist. Die Gesamtausbeuten an Stickoxyden nehmen bei den verschiedenen Temperaturen einen ähnlichen Verlauf wie diejenigen mit reinem Eisenoxyd, das Optimum liegt ebenfalls bei 900°, die Stickoxydausbeuten sind aber im allgemeinen um 10% schlechter, als bei reinem Eisenoxyd. Eine weitere spezifische Wirkung des Alkalis gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Anteile an N_2O_3 gegenüber der Menge von NO_2 in den Reaktionsgasen stark anwachsen; die NO_2-Menge beträgt weniger als die Hälfte wie bei den früheren Versuchen. Nach Beendigung der Ver-

[1]) Technol. Reports Tohoku Imp. Univ. **6**, 95 (1926).
[2]) Compt. rend. **187**, 917, 1092 (1928).
[3]) Ber. **60**, 1190 (1927).

Digitized by Google

suche wurde die Kontaktmasse auf einen eventuellen Cyangehalt untersucht, es wurde aber nur 0,1% gefunden, das bedeutet, das die eingeführte Blausäure nicht zuerst vom Alkali gebunden wird, sondern daß sie auch von dem alkalisierten Eisenkatalysator genau so zerlegt wird, wie an jedem anderen Katalysator.

Kupferoxyd und Nickeloxyd.

Da bei den Hofmannschen Versuchen dem Natronkalk Nickeloxyd bzw. Kupferoxyd usw. als Aktivatoren zugesetzt wurden, so haben wir noch einige Versuchsreihen mit den genannten Oxyden angestellt, deren Ergebnisse in der nachstehenden Tabelle 9 und 10 wiedergegeben sind.

Tabelle 9.
(Kupferoxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3+NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
9,0	341	400	1,7	30,4	67,9	16,6	13,8
9,0	341	500	0,2	31,6	68,2	17,5	14,1
9,0	341	600	0	32,2	67,8	18,2	14,0
9,0	341	700	0	34,0	66,0	20,5	13,5
9,0	341	800	0	37,0	63,0	23,1	13,9
9,0	341	900	0	38,9	61,1	24,5	14,4
8,0	544	350	2,4	26,6	71,0	10,4	16,2
8,0	544	500	0,1	30,9	69,0	15,3	15,6
8,0	544	600	0	33,5	66,5	17,6	15,9
8,0	544	700	0	34,4	65,6	18,1	16,3
8,0	544	800	9	38,9	61,6	22,9	16,0
8,0	544	900	0	40,7	59,3	25,0	15,7
9,2	745	400	98,0	1,4	0,6	0	1,4
9,2	745	500	0,6	32,6	66,8	19,4	13,2
9,2	745	600	0	35,8	64,2	22,9	12,9
9,2	745	700	0	36,9	63,1	23,3	13,6
9,2	745	800	0	40,2	59,8	27,5	12,7
9,2	745	900	0	42,3	57,7	29,3	13,0
8,9	931	530	0,7	32,5	66,8	18,1	14,4
8,9	931	600	0	33,4	66,6	19,6	13,8
8,9	931	700	0	37,2	62,8	22,9	14,3
8,9	931	800	0	40,8	59,2	26,8	14,0
8,9	931	900	0	43,2	56,8	29,7	13,5
8,9	931	1000	0	46,5	53,5	32,8	13,7

Ein Überblick über beide Tabellen zeigt, daß Kupferoxyd und Nickeloxyd ganz anders wirken als wie Eisenoxyd und Eisenoxyd mit Zusätzen. Was auffällt, ist weniger, daß die Absoluthöhen der Ausbeuten bei Kupferoxyd nicht über 46%, bei Nickeloxyd nicht über 57% hinausgehen, als vielmehr, daß diese beiden Kontaktsubstanzen die Reaktionen, die zur Verbrennung der Blausäure bis zum Stickstoff führen, stark begünstigen. Bei der graphischen Aufzeichnung der mit Kupferoxyd erhaltenen Resultate sieht man, daß die Ausbeuten mit steigender Temperatur von etwa 30% ab bis zu etwa 43% (bei 900°) geradlinig ansteigen und daß dabei die Variation der Gasgeschwindigkeit von nur sehr geringem Einfluß ist. Etwas anders sieht der Kurvenverlauf beim Nickeloxyd aus. Hier

Tabelle 10.
(Nickeloxyd.)

% HCN im Gas	Gas cm³/Min.	Temp.	Zusammens. d. Reaktionsgase				
			unzers. HCN	$N_2O_3+NO_2$	N_2	N_2O_3	NO_2
8,3	338	500	78,2	20,1	1,7	3,7	16,4
8,3	338	600	0,3	30,0	69,7	14,1	15,9
8,3	338	700	0	32,4	67,6	16,1	16,3
8,3	338	800	0	34,9	65,1	18,9	16,0
8,3	338	900	0	26,2	73,8	10,5	15,7
8,3	338	1000	0	20,3	79,7	4,7	15,6
8,3	545	550	0,8	31,4	67,8	15,1	16,3
8,3	545	600	0	32,8	67,2	16,8	16,0
8,3	545	700	0	33,0	67,0	17,1	15,9
8,3	545	800	0	35,8	64,2	19,3	16,5
8,3	545	900	0	43,2	56,8	27,6	15,6
8,3	545	1000	0	21,4	78,6	5,3	16,1
8,1	639	550	0,9	32,4	66,7	16,4	16,0
8,1	639	600	0	33,4	66,6	17,9	15,5
8,1	639	700	0	34,6	65,4	18,9	15,7
8,1	639	800	0	37,6	62,4	21,3	16,3
8,1	639	900	0	44,5	55,5	28,6	15,9
8,1	639	1000	0	23,6	76,4	7,4	16,2
7,2	727	550	1,1	45,2	53,7	26,4	18,8
7,2	727	600	0	47,6	52,4	29,7	17,9
7,2	727	700	0	49,4	50,6	30,5	18,9
7,2	727	800	0	51,8	48,2	32,8	19,0
7,2	727	900	0	56,7	43,3	39,1	17,6
7,2	727	1000	0	37,9	62,1	18,7	19,2

steigen die Ausbeuten von etwa 30% bei 600° ebenfalls gradlinig bis zu 900° an, fallen dann aber etwas ab. Beim Nickeloxyd wird, wie die Versuchsreihe mit einer Gasgeschwindigkeit von 725 cm³/Min. zeigt, mit größeren Gasgeschwindigkeiten eine merkliche Steigerung der Ausbeute erreicht.

Aus allen den vorstehenden Versuchsreihen ergibt sich, daß außer Platin für die Blausäureoxydation zu Stickoxyden eigentlich nur Eisenoxyd und Mischungen von Eisenoxyd mit Wismutoxyd für praktische Zwecke in Frage kommen, andre Metalloxyde befördern in weit stärkerem Maße die Verbrennung zu Stickstoff, geben also schlechtere Stickoxyd-Ausbeuten.

Die Oxydationsprodukte.

Bei der katalytischen Oxydation der Blausäure erhält man im allgemeinen nur gasförmige Oxydationsprodukte, nämlich Stickoxyde, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff. Es treten aber gelegentlich auch feste Oxydationsprodukte auf, und zwar einerseits, wenn man mit zu hochprozentigen Gasgemischen arbeitet, wenn also der Luftsauerstoff zur vollständigen Oxydation nicht ausreicht, andererseits aber auch bei geringer Cyanwasserstoff-Konzentration, wenn die Reaktionstemperatur unter etwa 450° bleibt. Läßt man den Gehalt an Blausäure im Gasgemisch auf etwa 14 bis 15% HCN ansteigen, dann treten beim Überleiten über den Kontakt Explosionen auf. Es bilden sich am Kontakt violette Flammen, die

Digitized by Google

entgegen dem Gasstrom wandern und zu dem Blausäure-Vorratsgefäß zurückschlagen. Diese Flammenbildung kann man durch Erhöhung der Luftzufuhr sofort beseitigen. Bei ganz großen Blausäurekonzentrationen, etwa 30%, treten keine Explosionen mehr auf. Infolge der geringen Sauerstoffkonzentration in diesem Gasgemisch kommt es nicht mehr zur Bildung von Stickoxyden, sondern nur zu einer Cyansäurebildung. Diese Oxydationsprodukte stellen eine feste, weiße bis schwach bräunliche Masse dar, die sich als ein Gemisch verschiedener organischer Körper erweist. Die Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie beginnt bei 127° zu sintern und schmilzt bei 150° unter teilweiser Zersetzung. Die Stickstoffbestimmung ergab 40,9% Stickstoff, woraus hervorgeht, daß man keine reine Cyanursäure vor sich hat. Beim trocknen Erhitzen entweicht Ammoniak, später tritt der stechende Geruch von Cyanursäure auf; die Substanz gibt die Biuret-Reaktion. Sie ist in heißem Wasser und Alkohol teilweise löslich, in Äther fast unlöslich, in konz. Schwefelsäure löst sie sich allmählich. Aus dem wäßrigen Auszuge kristallisiert eine weiße Substanz, die beim trocknen Erhitzen teilweise sublimiert und in ein nach Cyansäure riechendes Gas zerfällt. Erhitzt man mit konz. Schwefelsäure, so findet sich nachher in der Lösung Ammoniak. Der im Wasser unlösliche Teil der Substanz ist eine amorphe, bräunlich-weiße Masse, die sich in kalter konz. Schwefelsäure löst und durch Zusatz von Wasser wieder ausfällt. Sie geht beim Erhitzen in Cyansäuregas über. Diese Reaktionen weisen darauf hin, daß hier offenbar zwei polymere Cyansäuren vorhanden sind, nämlich die Cyanursäure $(HOCN)_3$ und Cyamelid $(HOCN)_n$. Beim Eingengen des alkoholischen Auszuges zeigen sich kleine Kriställchen von Harnstoff. In der alkoholischen Lösung war auch noch Ammoniumcyanat vorhanden. Die durch Oxydation der Blausäure erhaltene feste Substanz ist also ein Gemisch von Cyanursäure, Cyamelid, Ammoniumcyanat und Harnstoff. Die Bildung der Cyanursäure und des Cyamelids ist ohne weiteres verständlich, wenn man als erste Zwischenstufe bei der Oxydation des Cyanwasserstoffs die Cyansäure annimmt. Bei Sauerstoffüberschuß ist der Temperaturbereich, in dem feste Oxydationsprodukte sich bilden können, recht klein. Bei geringer Temperaturerhöhung wird ein Teil der gebildeten Cyansäure zu Stickoxyden, Kohlensäure und Wasserdampf oxydiert. Letzterer wirkt auf die Cyansäure und bildet Kohlensäure und Ammoniak.

$$HOCN + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Ammoniak bildet dann mit Cyansäure Ammoncyanat, der sich in der Wärme rasch in Harnstoff umwandelt.

$$HOCN + NH_3 = NH_4OCN$$

$$NH_4OCN = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Der Reaktionsverlauf.

Die Oxydation des Cyanwasserstoffs mit Sauerstoff führt, wie die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, zu verschiedenen Endprodukten, es wird also der Reaktionsverlauf ein verschiedener sein können. Da, um das gleich voraus zu nehmen, Kohlenoxyd unter normalen Verhältnissen in den Endprodukten nicht zu finden ist, so scheiden von den Formeln schon von vornherein diejenigen aus, bei denen Kohlenoxyd durch Umsetzung entsteht. Es kommen dann für die verschieden möglichen Vorgänge der Oxydation des Cyanwasserstoffs noch folgende 4 Gleichungen in Betracht:

1. $2\,HCN + 5\,O = H_2O + N_2 + 2\,CO_2 + 317{,}2$ kcal.
2. $2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + 2\,CO_2 + 274{,}0$ kcal.
3. $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 + 40{,}5$ kcal.
4. $4\,HCN + 10\,NO = 7\,N_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O + 850{,}1$ kcal.

Alle angegebenen Reaktionen sind exotherm. Die Wärmetönungen wurden unter Zugrundelegung des Wertes — 27480 cal für die Bildungswärme der Blausäure berechnet. Betrachtet man die Wärmetönungen, so läßt sich voraussagen, daß bei ausreichender Luftmenge und genügend langer Einwirkung des Katalysators in erster Linie die Reaktion 1, d. h. die Verbrennung zu Stickstoff vor sich gehen wird, wie das ja auch von der Ammoniakoxydation genügend bekannt ist. Nur bei größeren Gasgeschwindigkeiten werden Stickoxyde nach der Gleichung 2 erhalten, und zwar zunächst NO, das sich dann zu N_2O_3 bzw. NO_2 weiter oxydiert. Wie die Spalten der verschiedenen Tabellen zeigen, laufen aber stets mehrere Reaktionen nebeneinander her, denn es finden sich in den Endgasen Stickoxyde und freier Stickstoff nebeneinander. Auch beim Optimum, selbst bei Platin, ist die Reaktion 1, d. h. die Oxydation bis zum freien Stickstoff nicht ganz zu unterdrücken. Diese Reaktion überwiegt mehr und mehr jenseits des Maximums nach der Seite der hohen Temperaturen. Da aber auch, wie früher schon angegeben, bei niederen Temperaturen größere Mengen Stickstoff auftreten, so können dieselben nicht allein nach der Gleichung 1 entstanden sein, sondern man muß annehmen, daß ähnlich wie bei der Ammoniakoxydation, bei niederen Temperaturen, solange noch unzersetzte Blausäure vorhanden ist, diese mit eben gebildetem Stickoxyd nach Gleichung 4 reagiert und ebenfalls freien Stickstoff liefert.

Die Hauptreaktion bei der katalytischen Blausäure-Oxydation[1]) ist also die Gleichung 2:

$$2\,HCN + 7\,O = H_2O + 2\,NO + 2\,CO_2.$$

[1]) Hära und Sinozaki nehmen fälschlicherweise als Hauptreaktion die Gleichung:

$2\,HCN + 5\,O = 2\,NO + 2\,CO + H_2O + 138{,}7$ kcal.

an.

Digitized by Google

Falls man mit unzureichenden Sauerstoffmengen arbeitet, kommen auch noch folgende Reaktionen in Betracht:

5. $2\,HCN + 3\,O = H_2O + N_2 + CO + 182{,}7$ kcal.
6. $2\,NO + CO = N_2 + 2\,CO_2 + 177{,}7$ kcal.

Bei Versuchen mit sehr großen Gasgeschwindigkeiten und unzureichender Sauerstoffmenge konnte in den Endgasen tatsächlich Kohlenoxyd in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Bei den Versuchen mit sehr blausäurereichen Gasen, bei denen die Sauerstoffmenge zur Oxydation nicht ausreicht, entstammen die beträchtlichen Stickstoffmengen zum großen Teil den beiden vorgenannten Reaktionen 5 und 6.

Der Nachweis des Kohlenoxydes wurde durch die Vogelsche Blutprobe auf spektroskopischem Wege erbracht.

Die vorher angegebenen Formeln sind nur als Bruttogleichungen aufzufassen, sie geben nur ein ungefähres Bild über den Verlauf der Oxydationsreaktion, d. h. sie vermitteln uns eigentlich nur die entstehenden Endprodukte. In Wirklichkeit treten aber bei der Blausäureoxydation auch noch andre Körper außer Stickoxyden, Kohlensäure und Wasserdampf auf, unter diesen vornehmlich die Cyansäure, die wohl als erstes Zwischenprodukt der Oxydation anzusprechen ist. Sie ist aber sehr unbeständig und wandelt sich rasch in ihre beiden Polymeren, die Cyanursäure $(HOCN)_3$ und das Cyamelid $(HOCN)_n$ um, so daß man sie unter den Oxydationsprodukten kaum nachweisen können wird. Dagegen sind die beiden Polymeren mühelos zu erhalten, wenn man entweder mit hochhaltigen Gasgemischen (über $14\,\%$ HCN) arbeitet, oder wenn man bei schwachen Gasgemischen die Oxydation bei so tiefen Temperaturen (bei Platin unter 450^0) vor sich gehen läßt, wo die Bildung von Stickoxyden eben beginnt. Gasförmige Cyansäure liefert auch allein schon Stickoxyde, wenn man sie ohne Zusatz von Luftsauerstoff über den Kontakt leitet, wie Hara und Sinozaki nachgewiesen haben.

Nach Andrussow[1]) tritt der Sauerstoff mit der Blausäure zu einer unbeständigen Blausäure-Sauerstoffverbindung zusammen, die dann rasch in Nitroxyl und Kohlenoxyd zerfällt.

$$HCN + O_2 = HCN \cdot O_2 = HNO + CO.$$

Diese Annahme von Andrussow ist sehr unwahrscheinlich, da Kohlenoxyd bei normalem Verlauf der Oxydation in den Endgasen nicht auftritt. Andrerseits läßt sich auch Nitroxyl als solches in den Oxydationsprodukten nicht nachweisen, da dasselbe nach Raschig[2]) überall dort, wo es als solches anzutreffen sein müßte, in Stickoxydul und Wasser zerfallen ist.

$$2\,HNO = N_2O + H_2O.$$

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **59**, 458 (1926) und Ztschr. angew. Chem. **41**, 262 (1928).
[2]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 1183 (1927); **41**, 207 (1928).

Wir haben uns nun große Mühe gegeben nachzuweisen, ob Stickoxydul auftritt oder nicht.

Das Gasgemisch wurde über Kupferoxyd geleitet, da hierbei wenig Stickoxyde aber viel Stickstoff gebildet wird, dem gegebenenfalls Stickoxydul beigemengt sein konnte. Nach Entfernung von Wasserdampf und Stickoxyden durch konzentrierte Schwefelsäure, Kohlensäure durch Kalilauge, verblieb ein Gasrest, der in jedem Falle sich als ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff erwies; Stickoxydul konnte nicht nachgewiesen werden, trotz mannigfaltiger Variation der Versuche, namentlich auch in bezug auf die Blausäurekonzentration. Wenn Stickoxydul vorhanden gewesen wäre, so hätte sich dasselbe doch neben Sauerstoff und Stickoxyd nachweisen lassen müssen, da sich das Stickoxydul mit beiden nicht verbindet.

Andrussow nimmt ja auch die Entstehung von Nitroxyl als Zwischenprodukt bei der Ammoniakoxydation an, Raschig[1]) hat das aber nicht nur bestritten, sondern er hat experimentell die Bildung von Imid (NH) als Zwischenprodukt durch die Additionsreaktion $NH + NH_3 = N_2H_4$ als Hydrazin nachgewiesen. Der Ansicht Raschigs sind auch Partington[2]) sowie Bredig und König[3]) gefolgt.

Da auch beim Cyanwasserstoff eine Verbrennung über das Imid durchaus möglich ist, wurde versucht, dies als Hydrazin nachzuweisen. Das Erfassen des Imids als Hydrazin bei der katalytischen Verbrennung der Blausäure ist nicht möglich, da es am Kontakt äußerst rasch zerstört wird. Es wurde daher eine ähnliche Versuchsanordnung gewählt, wie sie Raschig[4]) seiner Zeit benutzt hat. Wasserfreie Blausäure wurde verdampft und durch das äußere von zwei ineinandergesteckten Porzellanröhrchen geleitet, während durch das innere Röhrchen eine unzureichende Menge Sauerstoff strömte. Das Gasgemisch wurde entzündet und die Stichflamme in einem Rundkolben auf die Oberfläche von Ammoniakwasser gerichtet, daß von außen mit Eis gekühlt wurde. Gleichzeitig wurde in den Kolben noch dauernd Ammoniakgas eingeleitet, weil durch die Bindung der bei der Verbrennung entstehenden Kohlensäure, sowie durch die überschüssige freie Blausäure dauernd Ammoniak gebunden wurde. Das gebildete Hydrazin wurde dann qualitativ und quantitativ bestimmt. Vor der Titration mit Jod wurde nach Ansäuerung mit Schwefelsäure Cyanwasserstoff und überschüssiges Ammoniak durch Kochen entfernt. Die Lösung wurde schwach alkalisch gemacht, ein Teil mit Essigsäure neutralisiert und mit n/10-Jod titriert, der andre Teil mit Benzaldehydwasser versetzt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei sehr bald eine starke Trübung auftrat und nach einigen

[1]) Schwefel- und Stickstoffstudien S. 83.
[2]) Nature **117**, 756 (1926).
[3]) Naturwissensch. **16**, 493 (1928).
[4]) Ztschr. angew. Chem. **40**, 1183 (1927).

Digitized by Google

Stunden ein gelblicher Niederschlag sich abschied. Dieser lieferte 0,1 g Benzalazin in gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 83°. Es wurden z. B. $3^1/_2$ Stunden lang ein Gasstrom von 250 cm³/Min. und ein Sauerstoff von 150 cm³/Min. verbrannt; der Jodverbrauch betrug

$$25{,}2 \text{ cm}^3 \text{ n/10 J} = 20{,}4 \text{ mg } N_2H_4.$$

Daß die gebildete Hydrazinmenge so gering erscheint, ist nicht überraschend, da von dem primär entstandenen Imid der weitaus größte Teil zu Stickstoff und Wasser verbrennt und nur ein kleiner Teil als Hydrazin abgefangen wird.

Dadurch ist erwiesen, daß auch bei der Verbrennung von Blausäure zu Stickoxyde der Weg über das Imid als Zwischenprodukt geht.

Man kann sich nun also von dem Verlauf des Oxydationsprozesses folgendes Bild machen. Die Blausäure tritt am Kontakt mit dem Luftsauerstoff zunächst zu Cyansäure zusammen. Bei Temperaturen unterhalb 450° polymerisiert sich die unbeständige Cyansäure in kälteren Zonen zu Cyanursäure und Cyamelid. Bei höheren Kontakttemperaturen setzt dann die weitere Oxydation der Cyansäure zu Oxyden des Stickstoffs, zu Wasserdampf und Kohlensäure ein. Sie lagert sich zunächst aus der Nitrilform in die Imidform um, dann erfolgt die Spaltung in Kohlenoxyd und Imid. Das Kohlenoxyd wird am Kontakt rasch zu Kohlensäure oxydiert, das Imid verbrennt zu Wasserdampf und Stickoxyden oder Stickstoff, eine Polymerisation zum Triimid $(NH)_3$ erfolgt bei der hohen Temperatur nicht. Nach Raschig kann man annehmen, daß das Imid erst atomar in seine Bestandteile zerfällt, die sich darauf weiter zu Stickoxyd und Wasserdampf oxydieren. Man kann aber experimentell nicht entscheiden, ob nicht die Verbrennung des Imids etwa in andrer Weise vor sich geht. Da wir keinen Wasserstoff in den Endgasen gefunden haben, so könnte das anscheinend gegen die Annahme der Zerfalls des Imids sprechen, man muß aber bedenken, daß der eventuell entstehende Wasserstoff am Kontakt sicher sofort wieder verbrennt.

Bei ungenügendem Sauerstoffzusatz würde, bei der Annahme des Imidzerfalls, ein Teil der Stickstoffatome wieder zu molekularem Stickstoff zusammentreten, wodurch die Ausbeute an Stickoxyden sinkt.

Wie früher schon angegeben und auch von andern Forschern beobachtet wurde, tritt in den Reaktionsgasen auch bei normalen Verhältnissen Ammoniak in sehr geringen Mengen auf. Über die Entstehung des Ammoniaks kann man sich folgende Vorstellung machen. Es kann am Kontakt entstandener Wasserdampf auf unzersetzte Blausäure verseifend einwirken, man erhält dann neben Ammoniak Ameisensäure, die alsbald zu Kohlensäure und Wasserdampf weiter oxydiert wird. Es kann auch Cyansäure mit Wasser reagieren unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Sollte sich das kurzlebige Imid zum Triimid polymerisieren, dann wäre ein Zerfall in Ammoniak und Stickstoff ebenfalls möglich. Da nun Ammoniak genau wie Cyanwasserstoff katalytisch zu Stickoxyden oxydiert wird, so müssen die genannten Reaktionen offenbar erst hinter dem Kontakte stattfinden, denn sonst könnte Ammoniak unter den Reaktionsprodukten überhaupt nicht angetroffen werden.

Breslau, den 4. Juni 1929.

(Eingegangen am 11. Juni 1929.)

ÜBER EINE NEUE METHODE, DEN WASSERGEHALT FESTER STOFFE, WIE BRAUNKOHLE, ZU BESTIMMEN.

Von *Kurt Fischbeck* und *Erich Einecke*.

Im vergangenen Jahre wurde von verschiedenen Verbänden der deutschen Braunkohlen-Industrie in Form eines Preisausschreibens die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem es möglich sei, innerhalb von fünf Minuten den Wassergehalt der Braunkohle zu ermitteln. Es war uns gelungen, ein derartiges Verfahren auszuarbeiten, das neben anderen durch einen Preis ausgezeichnet wurde[1]). Die von uns vorgeschlagene Methode liefert absolute und nicht relative Werte des Wassergehaltes. Sie eignet sich mit geringen Modifikationen auch zur Bestimmung des Wassergehaltes anderer Stoffe, wie z. B. von Holz. Die Zeitersparnis gegenüber den älteren Methoden ist beträchtlich und wird durch keine Einbuße an Genauigkeit erkauft.

Der Grundgedanke der neuen Methode ist folgender: Die Braunkohle wird mit Eisessig in bekanntem Verhältnis gemischt. Dann erhält man einen Brei, in dessen flüssiger Phase sich Essigsäure und Wasser in einem durch Menge und Wassergehalt des zugefügten Eisessigs gegebenen Verhältnis befinden. Mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit kann nun die Bestimmung des Quotienten Wasser zu Essigsäure in der Flüssigkeit ausgeführt werden, nachdem ein beliebiger Teil derselben vom Festen abgetrennt ist.

Das Verhältnis Wasser zu Essigsäure wird nur dann in der Flüssigkeit gleich dem Quotienten aus der Menge des in der Kohle enthaltenen Wassers und der zugesetzten Essigsäure sein, wenn die Kohle nicht in nennenswertem Maße als Adsorbens wirkt. Die Adsorption der Essigsäure an Kohle aus den Eisessig-Wassermischungen ist ver-

[1]) „Braunkohle" 1929, Heft 6. V.D.I.-Nachr. 9 (1929) Nr. 9.

Digitized by Google

schiedentlich untersucht worden[1]). Man weiß jedoch wenig über die Adsorption des Wassers aus diesen Mischungen. Es ist sicher, daß an Tier- und Zuckerkohle die Essigsäure aus Lösungen, deren Gehalt etwa 30% übersteigt, in Mengen aufgenommen wird, die unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung sind. Die absoluten pro Gramm Kohle aufgenommenen Mengen der Essigsäure sind nach der Art der verwendeten Kohle sehr verschieden. Nach Berechnungen von W. Ostwald und R. de Izaguirre[2]) ist das Verhältnis von Essigsäure zu Wasser in der adsorbierten Phase bei Verwendung von konzentrierten Essigsäure-Wassermischungen sehr verschieden von dem Verhältnis Essigsäure zu Wasser in der flüssigen Phase. Die folgende Tabelle gibt in der zweiten Spalte die Konzentration der Essigsäure in der adsorbierten Lösung an neben den in der ersten Spalte verzeichneten Konzentrationen Lösungen, aus denen die Adsorption erfolgt.

Tabelle 1.

Essigsäure in der Lösung %	Essigsäure in der adsorbierten Schicht %	
100	100	
95	96,8	Berechnet nach Wo. Ostwald und R. de Izaguirre
90	93,7	
80	87,8	
73,71	82,4	Nach experimentellen Ergebnissen von Gerhard C. Schmidt
57,23	73,1	
35,22	57,8	
23,80	49,1	
14,00	39,7	
8,51	31,6	
3,95	24,8	
1,26	16,4	
0	0	

Ohne die Kenntnis des Adsorptionsgesetzes der Essigsäure-Wassermischungen an der Kohlensorte, deren Wassergehalt man bestimmen will, scheint es demnach kaum möglich zu sein, aus der Zusammensetzung der mit der Kohle im Adsorptionsgleichgewicht stehenden Lösung den Wassergehalt der Kohle zu erkennen.

In Wirklichkeit liegen die Dinge jedoch günstiger. Eine Verschiedenheit des Quotienten Essigsäure zu Wasser in der adsorbierten Schicht und der Lösung wird um so weniger ins Gewicht fallen, je geringer die Adsorption an der Kohle überhaupt ist. Wir haben keine besonderen Versuche zur Entscheidung der Frage nach der Größe der Adsorption aus Essigsäure-Wassermischungen an Braunkohle ausgeführt, denn die nach der neuen Methode erhaltenen Werte stimmten mit den nach der bekannten Xylolmethode[1]) erhaltenen genügend überein. Es scheint also, als ob entweder die Adsorption in der Tat sehr gering ist oder als ob andernfalls die Geschwindigkeit der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes sehr klein ist. G. C. Schmidt[2]) fand für die Adsorption von Essigsäure aus wäßrigen Lösungen an Tier- und Zuckerkohle verhältnismäßig kleine Geschwindigkeiten. Wir überlassen die Beantwortung dieser Frage einer späteren Untersuchung.

Zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Flüssigkeit kann irgendeine physikalische Eigenschaft der Essigsäure-Wassermischung dienen, deren Größe sich mit der Zusammensetzung stark ändert. Als besonders geeignet erwies sich zu diesem Zwecke das spezifische Leitvermögen. Da jedoch, wie Versuche zeigten, der Salzgehalt der Braunkohle die Leitfähigkeit der von dem Kohle-Essigsäurebrei abfiltrierten Lösung wesentlich beeinflußt, wurde die zur Leitfähigkeitsbestimmung erforderliche geringe Menge des Filtrates zuvor aus einem kleinen Kölbchen völlig überdestilliert. Die Destillation läßt sich in der Tat so leiten, daß die Konzentration der Säure sich nach derselben nicht geändert hat. Auf diese Weise ist man unabhängig von dem Salzgehalt der Kohle und kann auf die sonst nötige empirische Eichung der Methode verzichten.

Die spezifische Leitfähigkeit der Essigsäure-Wassermischungen ist in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration bekannt nach gut übereinstimmenden Messungen von Kohlrausch[3]) und Otten[4]). Fig. 1 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den Gewichtsprozenten der Essigsäure. Für unsere Zwecke kommt nur das Stück der Kurve zwischen 50 und 90% Essigsäure in Betracht. Auch bei den höchsten Wassergehalten der Kohle und bei Verwendung von 95 bis 100%igem Eisessig zur Extraktion des Wassers besteht die flüssige Phase aus einer stärker als 50%igen Essigsäure, wenn man gleiche Teile Braunkohle und Eisessig mischt. Somit kann niemals ein Zweifel entstehen, zu welchem Teil der Kurve der gemessene Wert der Leitfähigkeit gehört. Trägt man die spezifische Leitfähigkeit des destillierten Extraktes als Funktion des Wassergehaltes der Kohle für ein gegebenes Mischungsverhältnis Eisessig zu Braunkohle auf, so erhält man z. B. für das Mischungsverhältnis 1:1 die Kurve der Fig. 2. Die spezifische Leitfähigkeit des Extraktes ist also dem Wassergehalt der Kohle nahezu proportional.

Die praktische Ausführung der Wasserbestimmung geschieht in folgender Weise. 20 g der fein zerriebenen Probe werden genau abgewogen. Zur Zerkleinerung genügt im allgemeinen eine Reib-

[1]) G. C. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **74**, 689 (1910). D. Schmidt-Walter, Koll. Ztschr. **14**, 242 (1914). M. A. Williams, Medd. Nobelinst. [2] Nr. 27 (1913).

[2]) Wo. Ostwald und R. de Izaguirre, Koll. Ztschr. **30**, 279 (1922).

[1]) P. Schläpfer, Ztschr. angew. Chem. **27**, 52 (1914).

[2]) G. C. Schmidt, Ztschr. physikal. Chem. **78**, 667 (1912).

[3]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 233 (1876).

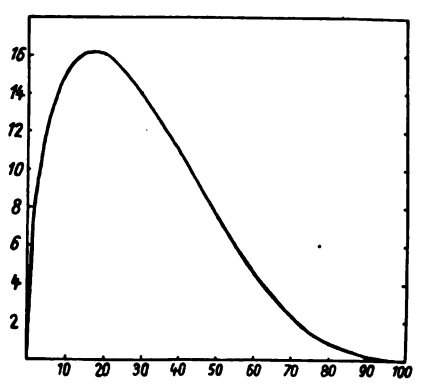
[4]) Otten, Dissertation, München 1887.

Digitized by Google

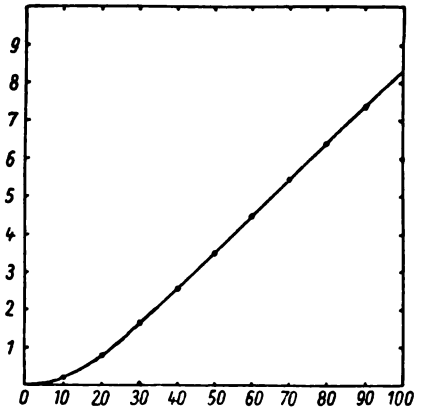
schale. Das Abwägen erfolgt am besten in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben. Zu der Probe von bekanntem Gewicht läßt man aus einer Bürette je nach dem zu erwartenden Wassergehalt 20, 30 oder 40 cm³ konz. Essigsäure zufließen. Der entstehende Brei muß dickflüssig sein. Darauf wird der Kolben durch einen Stopfen verschlossen und drei Minuten (u. U. genügen 2 Minuten) geschüttelt.

Durch einen Glasfiltertiegel wird nun ein kleiner Teil der Flüssigkeit abgesaugt. Man verwendet mit Vorteil die in Fig. 3 abgebildete Anordnung. Die Porenweite des Filtertiegels F richtet sich nach der Art der verwendeten Kohle. Die „Tulpe" T, die in ihrem weiteren Teil möglichst kurz gehalten ist, leitet das Filtrat in die Auffangvorrichtung A. Diese ist durch den Zweiweghahn H_1 mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und unten durch den gewöhnlichen Hahn H_2 verschlossen. Nachdem die ersten Tropfen des Filtrats im Rohr A erscheinen, kann man den Hahn H_1 schließen. Das Vakuum im Rohr A ist hinreichend, um eine genügende Flüssigkeitsmenge abzusaugen. Haben sich etwa 2 cm³ derselben angesammelt, so öffnet man die Hähne H_1 und H_2 und läßt die Flüssigkeit durch den langen Trichter in das Destillierkölbchen K fließen, das, mit wirksamen Siedesteinchen versehen, bereits auf etwa 100° vorgeheizt ist. Der Kolben befindet sich in einem Ölbad mit Thermometer. Man zieht den Trichter heraus, verschließt den Hals des Kölbchens durch das mit Gummistopfen versehene Rohr r und destilliert so rasch wie möglich über. Die Temperatur des Ölbades kann dabei von 130 bis auf 160° steigen. Ein Überschäumen der Flüssigkeit muß unbedingt vermieden werden. Wenn der Kolben trocken geworden ist, muß noch die im Hals des Kölbchens an den Wänden sitzende Lösung übergetrieben werden. Dazu dient das Rohr r mit den Gummibällen G_1 G_2. Man bläst mit ein bis zwei Stößen den Ball G_1 auf, öffnet dann vorsichtig den Quetschhahn Q und läßt die Luft in langsamem Strome unter Erwärmen des Kolbenhalses mit der freien Flamme durch die Apparatur streichen. (Um die Luftfeuchtigkeit zurückzuhalten, wird ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet.) Der Kolben wird alsbald völlig trocken sein. Nun wartet man, bis sich die im Kühler befindliche Flüssigkeit in Form eines Tropfens am Auslauf desselben gesammelt hat und streicht den Tropfen an der Wand des Auffangkölbchens ab. Diese Manipulationen müssen sehr sorgfältig ausgeführt werden.

Man schüttet nunmehr eine beliebige hinreichende Menge des Destillates in das Leitfähigkeitsgefäß, bestimmt den Widerstand und kann aus einer Kurve oder Tabelle den Wassergehalt der Kohleprobe entnehmen. Da die Dauer der Destillation um so größer ist, je größer die zu destillierende Menge ist, empfiehlt es sich, ein Leitfähigkeitsgefäß der Art zu benutzen, wie es in Fig. 4 angegeben ist. Wenn mit dem Durchmesser des Leitfähigkeits-



Spez. Leitfähigkeit der Essigsäure-Wassermischungen bei 18° C.
Fig. 1.



Spez. Leitfähigkeit des destillierten Auszugs und Wassergehalt der Braunkohle.
Fig. 2.

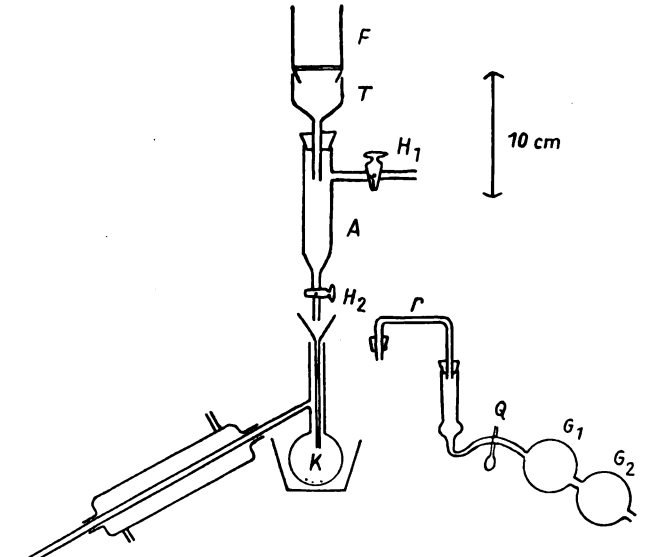


Fig. 3.

Digitized by Google

gefäßes der Elektrodendurchmesser kleiner wird, muß natürlich auch der Abstand der Elektroden verkleinert werden, wenn man nicht eine unbequem hohe Widerstandskapazität in Kauf nehmen will. Die Elektroden, zwei platinierte Platinbleche von 0,5 cm Durchmesser wurden, nachdem sie in etwa 1 mm Abstand voneinander gebracht worden waren, durch zwei Tröpfchen angeschmolzenen Glases in ihrer Lage festgehalten. Die Glasrohre *a* und *b*, in denen die Stromzuführungen angebracht waren, wurden mit Schellack in die Messingkappe *M* eingekittet. Sie waren durch zwei Glasbrücken aneinander geschmolzen. Die Widerstandskapazität blieb so bei längerem Gebrauch unverändert.

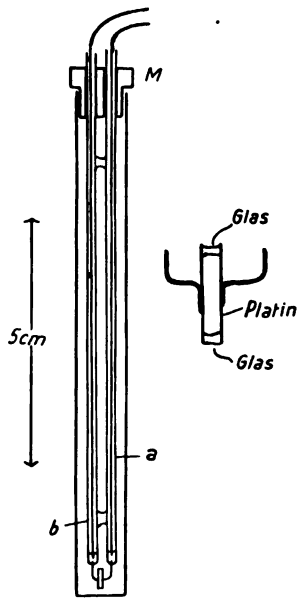


Fig. 4.

Die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke mit Wechselstrom gemessen. Bei geräuschvoller Umgebung hat sich ein kleiner Niederfrequenz - Zweiröhren - Verstärker bewährt, durch den der Telephonstrom auf ungefähr das 150fache verstärkt wird.

Die ganze Bestimmung besteht also aus folgenden Teilen:

1. Abwägen der Probe (20 g) in einem Kolben,
2. Zufließenlassen von 20, 30 oder 40 cm^3 Eisessig,
3. 2 bis 3 Minuten schütteln,
4. Absaugen von etwa 2 cm^3 und Einfließenlassen derselben in das Destillierkölbchen,
5. Übertreiben der Flüssigkeit in die Vorlage,
6. Einfüllen in das Leitfähigkeitsgefäß und Messen des Widerstandes,
8. Ablesen des Wassergehaltes aus der Kurve.

Im Durchschnitt braucht man zur Ausführung der Bestimmung 5 bis 10 Minuten. Mit einiger Übung bringt man es auf 4 bis 5 Minuten. Die Ausführung der Xylolbestimmung dauert etwa 30 Minuten.

Besonderer Erwähnung bedarf der zu verwendende Eisessig. Man kann natürlich 100%ige Säure verwenden, wenn sie zur Verfügung steht. M. Rabinowitsch[1]) gibt ein Verfahren an, um sie darzustellen. Im allgemeinen jedoch ist man auf die im Handel erhältliche Säure mit etwa 95 bis 96% Essigsäure angewiesen. Da die Bestimmung des Wassergehaltes von so hochprozentiger Säure umständlich ist und die spezifischen Leitfähigkeiten in diesem Konzentrationsgebiet nicht bekannt sind, ist es am einfachsten, man bestimmt in etwa 10 Messungen die Leitfähigkeiten der Mischungen der vorliegenden Essigsäure mit Wasser im Konzentrationsgebiet von 50 bis 90% selbst und legt diese Werte der Wasserbestimmung mit der gegebenen Säure zugrunde. Die Beschaffenheit des Säurevorrats kann man wieder mittels der Leitfähigkeit kontrollieren. Dies Verfahren lohnt sich besonders, wenn eine größere Reihe von Bestimmungen auszuführen ist.

Die Brauchbarkeit der ganzen Methode wurde auf zweierlei Weise geprüft. Es wurde zunächst durch Blindversuche, bei denen eine bekannte Menge Essigsäure mit einer bekannten Menge Wasser versetzt durch die Apparatur getrieben wurde, festgestellt, daß die Zusammensetzung der Mischung sich nicht änderte. Alsdann wurden verschiedene Kohleproben untersucht. Die Kontrollbestimmungen des Wassergehaltes wurden anfangs durch Trocknen bei 110° in Luft oder CO_2 später nach der Xylolmethode ausgeführt. Die Übereinstimmung besonders mit den Werten der letzteren ist befriedigend. Ebenfalls stimmte die eine der bei der Vorführung der Methode in Clausthal ausgeführten Bestimmungen mit der Kontrolle überein[1]). Die zweite der in Clausthal ausgeführten Bestimmungen lieferte infolge einer Ungeschicklichkeit des Vorführenden, wodurch ein Teil des Essigs verschüttet wurde, ein falsches Ergebnis. Die übrigen, in Tübingen ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werte:

Nummer der Probe	Wassergehalt nach der neuen Methode %	Wassergehalt nach der Kontr.-Anal. %
B. 4	54,0	53,2
B. 5	58,3	57,3
B. 6	19,8	20,1
B. 9	53,5	53,8
B. 10	53,75	54,2

Außerdem wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, um die Schwankungen zu ermitteln, die bei Verwendung derselben Substanz in mehreren Bestimmungen auftreten. Die maximale Abweichung vom Mittelwert betrug 1%. Das entspricht in diesem Falle einer Schwankung des Wassergehaltes von 0,5%. Dies verhältnismäßig ungünstige Ergebnis (die Abweichung sollte nach unserer Erwartung kleiner sein als 0,2 bis 0,3%) ist darauf zurückzuführen, daß die verwendete Braunkohle nicht homogen war. Sie enthielt kleine Steine und dgl.

Die Aufstellung der Umrechnungskurven, mittels deren aus den Widerstandswerten die Wassergehalte der Kohleproben zu ersehen sind, ist sehr einfach. Man bestimmt als erstes für einen bestimmten bekannten Widerstand R die Stellung des Gleitkontaktes auf der Walze der Wheatstone-

[1]) M. Rabinowitsch, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 59 (1926).

[1]) „Braunkohle" (1929) Heft 6.

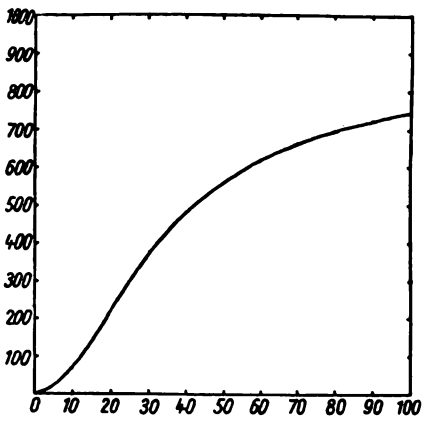
Digitized by Google

schen Brücke in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis in Essigsäure-Wasser-Mischungen, die mit der vorhandenen Essigsäure hergestellt werden, bei einem gegebenen Leitfähigkeitsgefäß. Bezeichnen wir den Stand des Kontaktes mit a und die Vol.-Prozente Säure in der Mischung mit p, so erhält man a als empirische Funktion von p. Die Werte werden graphisch aufgetragen. Es bezeichnen ferner C die angewandte Menge Kohlen in Gramm (im allgemeinen ist C = 20), v die zugefügte Eisessigmenge in cm^3 und x den Wassergehalt der Kohle in Gew.-Prozenten. Dann ist:

$$x = \frac{(100 - p)\,v \cdot 100}{p \cdot C}.$$

Die Werte für v entnimmt man der oben erwähnten Kurve, berechnet damit eine genügende Zahl von x-Werten und trägt x als Funktion von a als Kurve auf (s. Fig. 5). Das macht man, soweit es nötig ist, für v gleich 20, 30 und 40 cm^3 Säure. Ist der Meßdraht der Wheatstoneschen Brücke nicht genügend lang, die Ablesegenauigkeit also nicht groß, so ist man genötigt, R zu variieren und für jeden Wert des Widerstandes R eine neue Gruppe von Kurven zu berechnen. Das wird jedoch selten der Fall sein.

Es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß wir versucht haben, in Anlehnung an eine Arbeit von M. Hasselblatt[1]) die Leitfähigkeit der Kohle selbst als ein Kriterium für den Wassergehalt zu verwenden. M. Hasselblatt hatte versucht, die Leitfähigkeit des Holzes zur Bestimmung des Wassergehaltes zu verwenden. Die Leitfähigkeit der Kohle wurde zu dem Zweck in einer geeigneten Anordnung, einer Art Pastillenpresse aus einem Hartgummirohr mit zwei Messingstempeln, gemessen. Es hat sich herausgestellt, daß der Widerstand der Kohle mit abnehmendem Wassergehalt ganz außerordentlich stark zunimmt. Der Logarithmus des Widerstandes wächst entsprechend der von Lichtenecker[2]) aufgefundenen „logarithmischen Mischungsregel" stärker als proportional dem Wassergehalt der Kohle. Trotz dieser starken Abhängigkeit des Widerstandes vom Wassergehalt ließ sich hierauf keine Bestimmungsmethode des Wassergehaltes begründen. Der Salzgehalt der Braunkohle ist Schwankungen unterworfen. Diese reichen hin, um die Leitfähigkeitswerte so stark zu verändern, daß dieser Weg nicht zum Ziele führt. Man könnte zwar versuchen, durch empirische Versuche für jede einzelne Kohlensorte die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Wassergehalt zu ermitteln. Das Verfahren erscheint aber nicht recht aussichtsreich, weil ja dann auch noch für jede Kohlensorte und zwar für jeden einzelnen Ausgangs-Wassergehalt jeder Kohlensorte, eine besondere Trocknungskurve aufgenommen werden müßte, wenn man die Trocknung der Kohle im Trockenofen verfolgen will.



Eichkurve für ein gegebenes Leitfähigkeitsgefäß.
Fig. 5.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von Braunkohlen angegeben, die sich dadurch auszeichnet, daß sie rascher als die bisher übliche Xylolmethode zum Ziele führt. Die Methode arbeitet ohne Feuersgefahr. Etwaiger Salzgehalt der Kohle stört die Bestimmung nicht.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.

(Eingegangen 26. Juni 1929.)

[1]) M. Hasselblatt, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **154**, 375 (1926).
[2]) K. Lichtenecker, Physikal. Ztschr. **25**, 225 (1924).

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION EINIGER AROMATISCHER CARBONSÄUREN.

Von *F. Somlo.*

Im Jahre 1834 sagte Faraday[1]): „Wahrscheinlich werden wir auch über die Zusammensetzung und vielleicht auch für die Anordnung der Teilchen solcher Körper, wie Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, oder der organischen Substanzen überhaupt, viele Belehrung erhalten, wenn wir sie der Einwirkung des im Entstehungszustande an den Elektroden abgeschiedenen Sauerstoffes, Wasserstoffes und Chlors usw. unterwerfen. Die Wirkung scheint um so mehr zu versprechen, als wir über die Umstände gebieten können, die alle, wie die Stärke des Stromes, die Größe der Elektroden, die Natur und Konzentration der zersetzt werdenden Leiter, einen entsprechenden Einfluß auf das Endresultat erwarten lassen."

Mit diesen Worten hat Faraday das Programm

[1]) Pogg. Ann. **33**, 450 (1834).

Digitized by Google

der elektrolytischen Oxydation und Reduktion der organischen Stoffe umrissen. Mit sicherem Blick erkennt er den eigentümlichen Vorzug der Methode in der Dosierbarkeit der oxydativen und reduktiven Wirksamkeit (durch das Elektrodenpotential). Faraday faßte damals mehr Konstitutionsaufklärung ins Auge. Demgegenüber darf man heute wohl sagen, daß der Schwerpunkt der Bedeutsamkeit elektrolytischer Oxydation und Reduktion sich auf biologische Belange hin verschoben hat. Zweifellos kommen im intermediären Stoffwechsel zahlreiche Oxydationen und Reduktionen vor. Es besteht die Aussicht, aus dem elektrolytischen Verhalten der einschlägigen Stoffe etwas über deren genetische Beziehungen zu erfahren: Vermehrte Aufmerksamkeit verdient die Elektrolyse in diesem Zusammenhang, seit E. Baur[1]) auf die Verwandschaft zwischen Elektrolyse und sensibilierter Photolyse hingewiesen hat. Es ist anzunehmen, daß in den grünen Pflanzen manche Oxydationen und Reduktionen des intermediären Stoffwechsels photolytischer Natur sind. Das elektrolytische Verhalten der einschlägigen Stoffe wird somit zu einem Modell der entsprechenden Photolysen. Erwähnt sei die photolytische Oxydation der Glycolsäure zu Formaldehyd und Kohlensäure nach E. Baur[2]) und H. A. Spoehr[3]), sensibiliert durch Metallsalze und Farbstoffe (z. B. Eosin[4])), die wahrscheinlich in naher Beziehung steht zu der diurnalen Entsäuerung der Succulenten[5]). Diese Oxydation findet ihr Gegenstück in der elektrolytischen Oxydation der Glycolsäure zu denselben Stoffen (nämlich Formaldehyd und Kohlendioxyd) nach W. v. Miller und Joh. Hofer[6]).

Daß eine photolytische Reduktion von Carbonsäuren, speziell aromatischer, für die Assimilation in Betracht kommen könnte, hat E. Baur[7]) neuerdings auseinandergesetzt. Das elektrolytische Gegenstück der angenommenen Umsetzung gewann dadurch ein bestimmtes Interesse. Es entstand die Aufgabe nachzusehen, ob bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Carbonsäuren eine Decarboxylierung zu beobachten sein möchte mit Gewinnung eines Reduktionsproduktes der Kohlensäure, z. B. Kohlenoxyd, weiterhin vielleicht auch Ameisensäure, Formaldehyd oder Oxalsäure.

Diesem Zwecke dient die folgende Untersuchung. Einen positiven Effekt in der angegebenen Richtung glaubten E. Baur und E. Müller[8]) bei der Benzoesäure bereits gefunden zu haben. Der Effekt war aber sehr schwach; er bestand darin, daß sich bei deren kathodischer Reduktion Spuren von Kohlenoxyd nachweisen lassen. Ergänzende Beobachtungen, die sich bezogen auf Bildung von Benzol und Kohlendioxyd, das vom Zerfall des Kohlenoxyds in $C + CO_2$ an der Kathode herrühren sollte, habe ich in einer in dieser Zeitschrift mitgeteilten kritischen Notiz[1]) als auf Trugschluß beruhend wieder ausschalten müssen.

Nun war von E. Baur ursprünglich gar nicht vorausgesetzt worden, daß gerade bei der Benzoesäure eine reduzierende Decarboxylierung sollte anzutreffen sein. Vielmehr nahm er dafür die leicht dissoziablen, d. h. wirklich unbeständigen, Polyphenolcarbonsäuren in Aussicht. Diese habe ich nun untersucht und gefunden, daß bei ihnen der erwartete Effekt in unzweifelhafter Weise wirklich auftritt und zwar in geeigneten Fällen in prozentisch erheblichem Umfange. Das Reduktionsprodukt aus der Carboxylgruppe, das man erhält, war in allen Fällen Kohlenoxyd. Von den anderen, oben genannten Stoffen konnte nichts mit Sicherheit entdeckt werden. Die aufgefundene und untersuchte Reaktion ist also z. B. im Falle der Gallussäure durch die Gleichung auszudrücken:

$$C_6H_2(OH)_3COOH + 2\,H^{\cdot} - 2\,F = C_6H_3(OH)_3 + CO + H_2O\,.$$

Gearbeitet wurde mit Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure, Hydrochinoncarbonsäure. Von andern aromatischen Carbonsäuren untersuchte ich noch Salicylsäure und Phthalsäure. Bei diesen ist der Effekt negativ. Indessen gehören die entsprechenden Befunde mit hierher, teils des Vergleiches wegen, teils wegen der gemachten Feststellungen an sich.

Die Zerfallskonstanten mehrerer Polyphenolcarbonsäuren in Polyphenol und Kohlendioxyd sind uns durch Bestimmungen und Berechnungen von O. Widmer[2]) bekannt. Parallel mit ihrer Unbeständigkeit geht die Geschwindigkeit der Zersetzung der wäßrigen Lösungen der freien Säuren, worüber wegleitende Messungen von Hemmelmayr[3]) vorliegen. Wir haben die Reihe: Phloroglucincarbonsäure, Pyrogallolcarbonsäure, Gallussäure. Als beständig bei niedern Temperaturen können gelten: Benzoesäure, Salicylsäure[4]) und wahrscheinlich auch Phthalsäure. Decarboxylierende Reduktion treffen wir an bei den unbeständigen Säuren. Die Bindung der Carboxylgruppe ist hier gewissermaßen locker. Dementsprechend sehen wir die Reduktionswirkung der Kathode sich dahin auswirken, daß die Bindung ganz gelöst wird. Umgekehrt

[1]) Vgl. z. B. E. Baur: Über sensibilierte Photolysen, Ztschr. Etektrochem. **34**, 595 (1928).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 852 (1913).
[3]) Biochem. Ztschr. **57**, 55 (1913).
[4]) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **25**, 102 (1919).
[5]) Vgl. Adolf Mayer, Jahrbücher der wissensch. Botanik **45**, 636 (1926).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 461 (1894).
[7]) E. Baur, Versuche zur Reduktion der Kohlensäure im Licht. Ztschr. physikal. Chem. **131**, 143 (1928).
[8]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 98 (1928).

[1]) F. Somló, Über die Elektrolyse der Benzoesäure, Ztschr. Elektrochem. **35**, 264 (1929).
[2]) Ztschr. physical. Chem. **140**, 161 (1929).
[3]) Wien. Monatshefte f. Chem. **32**, 773 (1911); **34**, 365 (1913); **36**, 299 (1915); **46**, 143 (1925).
[4]) Über den Zerfall der Salicylsäure, siehe J. Davies und E. Baur, Ztschr. physikal. Chem **134**, 87 (1928).

Digitized by Google

bei den beständigen Säuren. Hier ist die Bindung des Kohlenstoffs der Seitenkette an den Kern zu fest; es tritt eher eine Reduktion des Carboxyls ein als eine Abspaltung. Daneben kommen Kernhydrierungen vor, die bei der Phthalsäure durch C. Mettler[1]) schon bekannt waren, bei der Benzoesäure erst von E. Baur und E. Müller, bez, von mir[2]), festgestellt wurden, während sie bei der Salicylsäure nicht angetroffen wurden.

Die Ausbeute an Kohlenoxyd ist am größten bei der Gallussäure, kleiner bei den andern von mir untersuchten Polyphenolcarbonsäuren. Doch darf man annehmen, daß die Ausbeuten bei diesen letztern im Verhältnis ihrer Unbeständigkeit wohl anwachsen würden, wenn nicht die rasche Selbstzersetzung in Polyphenol und Kohlendioxyd der Reduktionswirkung die Substanz vorzeitig entziehen würde. Wir bekommen durch diesen Gegensatz die folgende Reihe mit einem Optimum bei der Gallussäure:

Benzoesäure	sehr stabil	keine Decarboxylierung (oder doch nur sehr schwach)
Salicylsäure	noch stabil	keine Decarboxylierung
Phthalsäure	wahrscheinlich noch stabil	keine Decarboxylierung
Hydrochinoncarbonsäure	wachsende Instabilität	geringe Decarboxylierung
Gallussäure		starke Decarboxylierung
Pyrogallolcarbonsäure		abnehmende Decarboxylierung
Phloroglucincarbonsäure		

Sämtliche Säuren wurden untersucht sowohl in wäßriger, wie in wäßrig-alkoholischer Lösung, beide Male unter Zusatz von reichlich Schwefelsäure, um die nötige Leitfähigkeit herzustellen. Alkoholische Lösungen wurden einbezogen, teils, weil sie manchmal nicht zu umgehen sind, um die nötige Konzentration der zu reduzierenden Säure herzustellen, teils aber auch, weil gewisse Erfahrungen darauf hinzudeuten schienen, daß alkoholische Lösungen der Reduktion an sich günstig seien. Der Erfolg hat gezeigt, daß dies wirklich so ist, indem die Stromausbeuten in den alkoholischen Lösungen ausnahmslos diejenigen der wäßrigen Lösungen übertreffen.

Als Kathoden fanden ausschließlich präparierte Bleikathoden Verwendung. Die Güte der Bleikathode entscheidet über den Ausfall der Elektrolyse. Immer wieder ist in meinen Versuchen — in Übereinstimmung mit dem, was darüber J. Tafel[3]) schon mitgeteilt hat — hervorgetreten, daß verschiedene Exemplare von Bleikathoden verschieden gut arbeiten, und daß dasselbe Exemplar sich zeitlich meist rasch verändert, d. h. ermüdet und dann wiederbelebt werden muß. Demgemäß nehmen die Ausbeuten mit der Dauer der Elektrolyse gewöhnlich rasch ab, oft bis auf Null, was weiter unten jeweils durch Beispiele belegt werden wird. Wir haben anzunehmen, daß Spuren von metallischen Verunreinigungen, vielleicht auch Kohlenstoff, die während der Elektrolyse sich auf der Kathode absetzen, die Hauptursache dieser Ermüdung sind[1]), daneben wohl auch Dispersitätsänderungen in der dünnen Schicht Bleischwamm, mit der die Elektrode vor ihrer Verwendung zu bedecken ist[2]). Es würde wahrscheinlich lohnend sein, den Rückgang der Aktivität im Zusammenhang mit der Überspannung der Elektrode, die sicher zeitlichen Schwankungen unterliegt, messend zu verfolgen. Denn wir dürfen annehmen, daß es nur oder doch fast nur die Überspannung ist, von der die reduzierende Wirkung einer Kathode[3]) abhängt. Durch die Versuche H. F. Bonhoeffers[4]) über die Eigenschaften atomaren Wasserstoffs im Entladungsrohr kann es als erwiesen gelten, daß die Überspannung durch Anhäufen von atomarem Wasserstoff an denjenigen Metalloberflächen zustande kommt, welchen die Eigenschaft zukommt, deren Vereinigung zum molekularen Wasserstoff nicht oder wenig zu katalysieren. Was wir also bei der elektrolytischen Reduktion, zumal an Bleikathoden, eigentlich messen, das ist die Wirkung von atomarem Wasserstoff.

Sei es mir am Schlusse dieser Einleitung gestattet, in Erinnerung zu bringen, daß Bonhoeffers Erklärung der Überspannung von J. Tafel[5]) weit vorausschauend schon im Jahre 1900 vorweggenommen ist. Tafel schreibt: „Es liegt nahe anzunehmen, daß die Existenz einer „kathodischen Überspannung" überhaupt, sowie die verschiedene Höhe derselben in verschiedenen Fällen daher rühre, daß die Geschwindigkeit, mit der der Zusammentritt von 2 H zu H_2 vor sich geht, verschieden sei, und zwar infolge verschiedener katalytischer Wirkung der Metalle auf diesen Vorgang, der beim Platin so stark ist, daß der hemmende Einfluß des Zeitbedarfes dieser Reaktion fast völlig verschwindet."

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges **39**, 293 (1906).

[2]) Nämlich Δ 1,3 Dihydrobenzoesäureäthylester vgl. F. Somlo l. c

[3]) Siehe nächste Spalte [1]), [2]).

[1]), [2]) Jul. Tafel, Über die Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung. Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900); **34**, 117 (1900).

[3]) Über Hydridbildung als katalysierendes Agens (z. B. durch Zusatz von Sb_2O_5, As_2O_3) vgl. K. Kindler, Über Reduktionen unter Mitwirkung von Metallhydriden, Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 2063 (1923); F. Paneth und E. Rabinowitsch, Über die Gewinnung des Zinnwasserstoffs durch kathodische Reduktion, Ber. d. d. chem. Ges. **57**, 1877 (1924).

[4]) Das Verhalten von aktivem Wasserstoff, Ztschr. physikal. Chem **113**, 199 (1924).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 187 (1900).

Digitized by Google

1. Versuchsanordnung.

Der Kathodenraum war durch eine Tonzelle abgeschlossen. Diese Tonzelle war mit einem — je nach Bedarf — drei- oder viermal durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die mittlere Bohrung ging der verjüngte Teil der zylindrisch geformten Bleikathode. Eintauchende Oberfläche 25 bis 50 cm^2. Die übrigen Bohrungen beanspruchten: Ableitungsrohr, Winkelthermometer, evtl. Einfülltrichter, Rückflußkühler im Falle erwärmter alkoholischer Lösungen.

Präparierung der Tonzelle[1]): Abwechselnde Behandlung mit verdünnter Natronlauge und 5%iger Salzsäure. Durchsaugen von Salzsäure und Wasser, schließlich Trocknen bei 100°. Wenn mit alkoholischen Flüssigkeiten gearbeitet wird, ist es ratsam, auch Alkohol eine Zeitlang durchsaugen zu lassen. Nach Gebrauch wird Wasser oder Alkohol durchgesaugt, wieder ausgelaugt, gewaschen und getrocknet.

Präparierung der Bleikathode[2]): Möglichst reines Blei wird in den gewünschten Dimensionen in Formen gegossen, mit Quarzsand und Wasser abgerieben, dann in einem Bade von 20%iger Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 0,2 A/cm^2 eine halbe Stunde lang elektrolytisch oxydiert, dann einige Male abwechselnd reduziert und wieder oxydiert. Die zuletzt als Anode oxydierte Elektrode wird hierauf mit kaltem Wasser abgespült und dann in siedendes Wasser getaucht. Man sieht einen feinen Gasstrom von der Oberfläche aufsteigen, und die Farbe hellt sich ins Lehmgelbe auf. Schließlich wird die Kathode mit siedendem Alkohol abgespült und durch einen übergeblasenen Luftstrom getrocknet.

Die Analyse: Der Verbrauch an elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff in der Zelle wird mittels einer Pomilioschen[3]) Doppelbürette gemessen und durch Vergleich mit einem in den Stromkreis eingeschalteten Knallgascoulometer (gefüllt mit 15%iger Natronlauge), die „Stromausbeute“[4]) nach Tafel in üblicher Weise bestimmt und graphisch aufgetragen.

Das Kathodengas muß auf folgende Bestandteile geprüft werden: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Formaldehyd und allenfalls Kohlenwasserstoffe.

Kohlendioxyd ist leicht qualitativ wie quantitativ mit bekannten Methoden wahrzunehmen, nur ist manchmal die Feststellung seines Ursprunges bedeutend schwieriger, wie ja dies schon erwähnt wurde und weiter unten auch in quantitativer Hinsicht klargestellt wird.

Den qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes nahm ich ausnahmslos mit der bekannten Blutprobe vor[5]). Defibriniertes (gerührtes) Ochsenblut (vom Schlachthof bezogen, im Eisschrank aufbewahrt) wird etwa hundertfach verdünnt, so daß im Reagenzglas im Spektroskop die beiden Hauptabsorptionsbanden des Hämoglobins gerade optimal sichtbar sind. Es wird geprüft, ob das Hämoglobinspektrum nach Zusatz von frisch bereitetem Ammoniumsulfid verschwindet. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd tritt dies nicht ein oder nur viel später. Auch wird die Farbe des Blutes bei etwas größern Mengen Kohlenoxyd rosa. Natürlich werden stets parallel Blindproben spektroskopiert.

Viel schwieriger gestaltet sich die quantitative Ermittelung des Kohlenoxydgehaltes. Bei Anwesenheit großer Mengen von Wasserstoff soll die Jodpentoxydmethode nach P. Schläpfer und E. Hofmann[1]) auch in diesem speziellen Falle genau sein. Indessen bekam ich mit der Apparatur, die mir zur Verfügung stand, Fehlresultate, die, wie sich später herausstellte, auf unrichtiger Füllung des Jodpentoxydrohres beruhten. Inzwischen war ich zu einer andern Methode übergegangen, die zwar weniger elegant, aber nach einiger Übung durchaus zuverlässig ist: das zu analysierende Gas, in dem das Kohlenoxyd qualitativ schon nachgewiesen war, ging zuerst durch eine oder mehrere Waschflaschen, die mit Barytwasser (gegebenenfalles zur quantitativen Ermittelung titriert) gefüllt waren. Danach wurde das Gas durch ein mit Kupferoxyd gefülltes, auf schwache Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr und anschließend durch eine mit titriertem Barytwasser beschickte Waschflasche geleitet. Das unverbrauchte Barythydrat wird mit Salzsäure zurücktitriert. Wenn diese Apparatur genau auf Dichtigkeit geprüft ist, so liefert sie auf Bruchteile eines Milligramms richtige Werte für den Kohlenoxydgehalt des Gases, wie Kontrollanalysen bewiesen.

Auf Formaldehyd wurde in bekannter Weise mit einer nach Denigés zubereiteten Lösung von Fuchsinschwefligsäure[2]) geprüft. Die Prüfungen fielen stets negativ aus.

Auf Oxalsäure[3]) wurde in der Weise geprüft, daß mit Resorcinlösung in konzentrierter Schwefelsäure die zu untersuchende Lösung vorsichtig überschichtet wird. Dabei soll bei Vorhandensein von Oxalsäure eine Kondensationsreaktion zwischen Oxalsäure und den Phenolgruppen des Resorcins (ähnlich wie bei der Darstellung von Auramin), eintreten, und es entsteht ein intensiv grüner, mit der Zeit blau werdender Ring. Diese Reaktion fiel zwar bei der Reduktion von Gallussäure positiv aus. Indessen konnte ich in keinem Falle

[1], [2]) J. Tafel: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).
[3]) Ztschr. Elektrochem. **21**, 444 (1915).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).
[5]) Abderhalden: Biologische Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2 (1. Hälfte) (1928): F. Löwe, Spektroskopische Methoden des Mediziners, S. 1457 ff.

[1]) Kritische Untersuchung über die Bestimmung des Kohlenoxyds. Monats-Bull. d. schweiz. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern 1927, Nr. 10 und Nr. 12.
[2]) L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, Aufl. 1914, S. 954.
[3]) Ebenda S. 327 (1923).

Digitized by Google

mit Chlorcalcium eine Oxalatfällung erhalten, wahrscheinlich, weil der Gehalt zu gering war. (Nach S. Ott[1]) liegt die Schwelle bei einem Gehalt von 80 mg/l.)

Kohlenwasserstoffe kann man daran erkennen, daß man zwischen die ersten Waschflaschen und den Verbrennungsofen eine Waschflasche mit verdünnter Blutlösung einschaltet. Sind Kohlenwasserstoffe abwesend, so darf in der Barytlauge hinter dem Verbrennungsofen kein Bariumcarbonat ausfallen. In meinen Versuchen trat dies auch nie ein. Ein negativer Ausfall dieser Prüfung bietet übrigens die beste Kontrolle für die Richtigkeit der obigen Kohlenoxydbestimmung.

Die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit mußte sich von Fall zu Fall der elektrolysierten Substanz anpassen und wird an ihrem Ort beschrieben.

2. Salicylsäure.

C. Mettler[2]) hat bei der Elektrolyse mehrerer substituierter Salicylsäuren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an präparierten Bleikathoden ausnahmslos die entsprechenden substituierten Alkohole, die sogenannten Saligenine, erhalten. So z. B. elektrolysierte er 5-Chlor-Salicylsäure und erhielt in guter Ausbeute 5-Chlor-Saligenin. Auch elektrolysierte er Salicylsäure in alkalischem Medium an Quecksilberkathode[3]) mit einem Zusatz von Borsäure und erhielt hier Salicylaldehyd, das sich bei diesen Bedingungen nicht weiter reduzieren ließ.

In Bestätigung der Befunde Mettlers bekam ich, ausgehend von Salicylsäure, wenn auch in viel geringerer Ausbeute, Saligenin.

Mit 20 g Salicylsäure, gelöst in 75 g Schwefelsäure, 150 g Alkohol abs., 25 g Wasser wurden folgende Stromausbeuten erhalten. Unter Stromausbeute verstehe ich nach Tafel[4]):

$$\frac{\text{Coulometer } H_2 - \text{Zellen } H_2}{\text{Coulometer } H_2} \cdot 100.$$

Temp. 35 bis 40°, Stromdichte ca. 10 A/100 cm², Badspannung 7 V.

Zeit	Stromausbeute in %
45′	6,3
1,5 h	6,0
2 h	5,3
3 h	5,0
7 1/2 h	3,1
8 h	2,9
13 h	1,1

Vgl. Kurve 1, Fig. 1.

Der Abfall der Stromausbeute geht ziemlich linear. Weder Konzentrationsverschiebung, noch Temperatur- oder Stromdichteänderungen zeigten einen größeren Einfluß auf den Reduktionsverlauf.

[1]) Über die pyrogene Dissoziation des Natriumoxalates, Ztschr. physical. Chem. **109**, 1 (1924).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2933 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4148 (1908).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).

Nur wenn man eine rein wäßrige schwefelsaure Lösung von Salicylsäure elektrolysiert, so findet man keinen, oder nur ganz minimalen Wasserstoffverbrauch:

Temp. 35 bis 45°, Stromdichte ca. 1 A/cm², Badspannung 8—8 V.

Zeit	Stromausbeute in %
30′	0,6
1 h	2,1
2 1/2 h	0,4
2 h	0,0
2 1/2 h	0,0

Vgl. Kurve 2, Fig. 1.

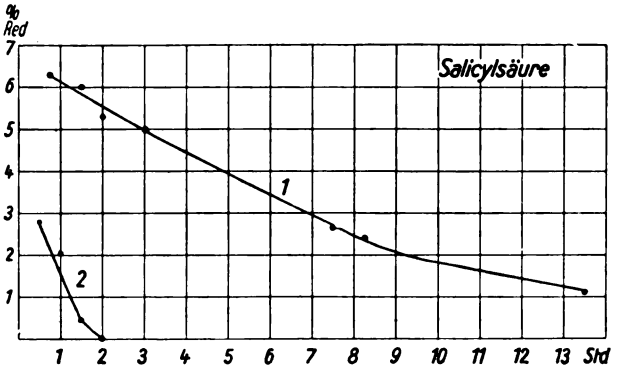


Fig. 1.

Kohlensäure war nur in Spuren vorhanden, die sicher von der im Katholyten gelösten Kohlensäure stammt. Kohlenoxyd vereinzelt und auch nur spektroskopisch eben nachweisbare Mengen, nachdem das Kathodengas einige Stunden durch verdünntes Blut gegangen war.

Der Katholyt wurde wie bei Mettler mit Wasser (wobei sich ein Kristallbrei ausschied) verdünnt, mit Äther extrahiert und mit Kalilauge ausgeschüttelt. Im ätherischen Extrakt waren neben unveränderter Salicylsäure Spuren von Salicylsäureäthylester zu finden: ein schweres Öl mit einem angenehmen, charakteristischen Geruch (wie Wintergrünöl).

Die alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, worauf wechselnde Mengen Saligenin (o-Oxybenzylalkohol) ausfielen. Niederschlag gesammelt, umkristallisiert und mit einem bekannten Präparat verglichen (Schmelzpunkt von Saligenin 86°, Mischschmelzpunkt 86°). Charakteristisch für Saligenin[1]) ist intensive Rotfärbung bei Auflösung in konz. Schwefelsäure. Es kristallisiert in großen rhomboedrischen Blättern.

Bei der kathodischen Reduktion der Salicylsäure konnte also kein Auftreten von Decarboxylierung entdeckt werden, ebensowenig eine Reduktion zu einem hydroaromatischen Körper (d. h. es gibt keine Entfärbung von Permanganat- oder Bromlösung und kein hydroaromatischer Geruch).

[1]) L. Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen 798 (1923).

Digitized by Google

3. Phthalsäure.

Einen hydroaromatischen Körper bekam Mettler[1]) bei der Reduktion der Phthalsäure. Nach dessen Angaben arbeitend bekam auch ich denselben Körper, nämlich Δ 3,5 Dihydrophthalsäure:

Ansatz: 10 g Phthalsäure in 250 cm³ 15%iger Schwefelsäure.
Stromstärke 3 A/50 cm² Kathodenfläche.
Badspannung 4 bis 5 V.
Temp. 75 bis 80°. Anolyt 15%ige Schwefelsäure.

Zeit	Stromausbeute in %
2′	67,2
35′	35,0
1h	14,8
2h	8,7
5h	0,0
6h	0,0

Vgl. Kurve 1, Fig. 2.

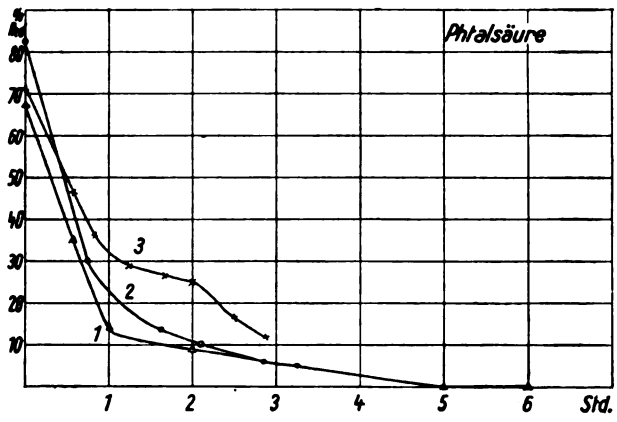
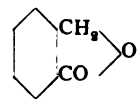


Fig. 2.

Die Gasanalyse zeigte kein Kohlenoxyd und auch nur Spuren von Kohlensäure.

Zur Identifizierung der entstandenen Δ 3,5 Dihydrophthalsäure wurde der Katholyt nach der Elektrolyse abkühlen gelassen. Dabei schied sich ein weißer Kristallbrei aus, der hauptsächlich aus der Hydrosäure bestand. Nach Einengung ist leicht alles Gelöste zu gewinnen (Ausbeute 65 bis 70%). Zur Trennung der Phthalsäure von der Hydrophthalsäure wird der Niederschlag gelöst, mit Bleiacetat versetzt, der voluminöse Niederschlag der Bleisalze der beiden Säuren mit wenig 50%iger Essigsäure versetzt, wodurch die Hydrosäure in Lösung geht. Nachweis der Δ 3,5-Dihydrophthalsäure: durch wässerige Kupferacetatlösung fällt bei Vorhandensein von Hydrosäure ein grüner Niederschlag aus und es entwickelt sich allmählich Kohlensäure. Mit einem Tropfen Essigsäure klärt sich das Gemisch, bei genügender Konzentration fällt Kupferoxydul aus. In der Lösung findet sich dann nur noch Benzoesäure.

Die von der unveränderten Phthalsäure so getrennte Hydrosäure ist leicht durch Umkristallisation zu reinigen. Nach dreimaliger Umkristallisation wurde der Schmelzpunkt 210° erreicht, übereinstimmend mit der Angabe in der Literatur (der Schmelzpunkt der Phthalsäure wird verschieden angegeben, zwischen 198 und 203°). Ein Mischschmelzpunkt meiner reinen Hydrophthalsäure mit reiner Phthalsäure ergab 187°. Es sei noch bemerkt, daß Mettler die durch die Elektrolyse entstandene trans-Δ 3,5-Dihydrophthalsäure mit Natronlauge in die cis Säure überführen konnte. Es ist naheliegend, daß im Katholyten noch geringe Mengen der cis-Säure und eventuell noch Phthalide



und Phthalaldehyd vorliegen, wie ja dies schon A. v. Baeyer und Astié[1]) vermutet wurde, doch konnte ich diese Nebenprodukte, wenn vorhanden, nicht isolieren. Ich habe auch eine Prüfung auf Phthalaldehyd[2]) mit Ammoniak vorgenommen. Es sollte hierbei bei Anwesenheit von Phthalaldehyd eine intensive Blaufärbung auftreten, doch verlief die Prüfung stets negativ.

Hierauf ging ich in Verfolgung des Gesichtspunktes, daß alkoholische Lösungen vielleicht andere oder ausgiebigere Reduktionsmöglichkeiten bieten möchten, zur Elektrolyse wäßrig-alkoholischer Lösungen über. Mit einem Lösungsmittel von der Zusammensetzung: 180 cm³ Wasser, 70 cm³ reiner Alkohol und 20 g Schwefelsäure (konz.) bekam ich zwar zunächst nur geringe Reduktionswerte und nur wenig Δ 3,5-Dihydrophthalsäure, doch zeigte sich, daß die Ermüdung der verwendeten Bleikathode den Fehlausfall verursacht hatte. Nachdem die Kathode wieder belebt worden war, stieg die Stromausbeute auf 82%. Bemerkt sei, daß die Präparierung hier etwas anders als oben beschrieben vorgenommen wurde, nämlich nach drei- bis viermaliger Kommutierung der Elektrode in 20%iger Schwefelsäure mit einer Stromdichte von 2 A/100 cm², hielt ich sie während 16 Stunden bei nur 0,6 A/100 cm² als Anode geschaltet, reduzierte kurz mit 6 A/100 cm² und oxydierte mit der gleichen Stromdichte zuletzt ganz kurz. Weitere Behandlung wie bei Tafel. Wahrscheinlich entsteht bei der langen schwachen Oxydation eine tiefere und aktivere Schicht von Bleischwamm. Die Ermüdung der Kathode erfolgt in alkoholischem Lösungsmittel rascher als in rein wäßrigen Elektrolyten, wie die beiden folgenden Beispiele zeigen (vgl. auch Kurven 2 und 3 auf Fig. 2) (siehe nächste Seite).

Es zeigt sich also zunächst kein erheblicher Unterschied zwischen dem wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Elektrolyten. Jedoch war nach Absitzenlassen auf dem Boden des Katholyten eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2933 (1906).

[1]) Lieb. Ann. **218**, 187 (1883).

[2]) Edw. Hjelt, Die Oxydation des Phthalalkohols, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 411 (1886).

Digitized by Google

10 g Phthalsäure, 180 cm³ Wasser, 50 cm³ Alkohol, 20 cm³ Schwefelsäure.
Temp. 50°, 3 A, 5 bis 6 V. 50 cm² Kathodenfläche.

Zeit	Stromausbeute in %	Zeit	Stromausbeute in %
2′	71,1	2′	82,6
35′	46,4	45′	29,0
50′	36,1	95′	13,6
75′	29,1	165′	6,0
100′	26,7	195′	5,0
120′	25,0		
150′	16,4		

geringe Menge eines dicken Öles zu beobachten. Aus der wäßrig-alkoholischen Phase war durch Ausäthern Δ 3,5-Dihydrophthalsäure zu gewinnen, allerdings in viel geringerer Menge als bei der rein wäßrigen Elektrolyse. Das abgetrennte Öl löst sich in Äther, hatte aber keinen einheitlichen Charakter. Es bildet nach längerem Stehen trübe Kristalle und siedet im weiteren Intervall. Der kristallisierende Anteil ist in Natronlauge löslich. Offenbar lag in dem Öl ein elektrolytisches Reduktionsprodukt vor, zu dessen Identifizierung, da bei einer Elektrolyse wiederholt höchstens 0,2 bis 0,3 g unreines Öl gewinnbar ist, ich etwa 5 g des unreinen Öles von 15 Elektrolysen sammelte. Das in Äther aufgenommene Öl wurde wiederholt mit 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt, bis sich diese nicht mehr färbte. In der alkalischen Fraktion war leicht Δ 3,5-Dihydrophthalsäure zu identifizieren. Aus dem ätherischen Extrakt wurde durch Eindampfen etwa 3 cm³ einer hellgelben leicht beweglichen (spez. Gew. ca. 1,05) Flüssigkeit erhalten, die ich in einem Vakuumdestillierkölbchen von 5 cm³ Inhalt mit drei angeschmolzenen Kügelchen zu je 1,5 cm³ im Ölbad und im Hochvakuum (unter 0,1 mm) vorsichtig fraktionierte. Nach geringem Vorlauf destillierte bei einer Badtemperatur von 105 bis 107° eine vollständig farblose Flüssigkeit bei 97° Innentemperatur konstant über. Schließlich bekam ich noch drei Tropfen einer bei 115° siedenden Flüssigkeit, von deren weiterer Bearbeitung wegen zu geringer Menge allerdings abgesehen werden mußte.

Mit der Hauptmenge, die also bei 97° übergeht und etwa 1 cm³ betrug, konnten folgende Versuche vorgenommen werden:

Die Substanz war unlöslich in Alkalien. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe war also unwahrscheinlich. Sie war trotz verschieden angestellter Versuche nicht acetylierbar; war also auch kein Alkohol. Sie gab kein Phenylhydrazon und kein Semicarbazon, besaß also auch keine Carbonylgruppe. Sie hatte einen angenehm hydroaromatischen Geruch, entfärbte Permangant- und Bromlösungen, mußte also noch Doppelbindungen besitzen. Auf Zusatz von Alkalien zeigte sich keine Veränderung (die Substanz wurde ja durch Reinigung mit Alkali von den sauren Bestandteilen befreit). Sie schien also kein Ester.

Das Verhalten war also auffallend ähnlich dem von E. Müller[1]) beschriebenen Körper, der bei der Elektrolyse der Benzoesäure in alkoholischer Lösung entsteht.

Trotzdem war mit der Möglichkeit der Esterbildung zu rechnen. Es konnte zwar kein Phthalsäureester vorliegen, da die Eigenschaften dieses bekannten Stoffes andere sind. Dagegen ist der Ester der Δ 3,5-Dihydrophthalsäure nicht bekannt. In der Annahme, daß dieser Ester vorliegen mochte, versuchte ich die Verseifung auch mit 15% alkoholischer Kalilauge. In der Tat wurde hierdurch Verseifung schon in der Kälte bewirkt. Dasselbe Verhalten hat sich ja dann auch bei dem Dihydrobenzoesäureaethylester von E. Müller gezeigt[2]). Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der in der Wärme vollständig wird. In drei Verseifungen zu je 20 bis 30 mg konnte ich jedesmal die Δ 3,5-Dihydrophthalsäure durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Kupferazetat[3]) nachweisen. Der Schmelzpunkt lag roh bei 206°, nach einmaligem Umkristallisieren bei 208° bis 209°, Mischschmelzpunkt mit reiner 3,5-Dihydrophthalsäure 210°, Mischschmelzpunkt mit Phthalsäure 187°.

Mikrosiedepunktsbestimmungen im Schmelzröhrchen nach F. Emich[4]) zeigte nach vorherigem Trocknen einen Siedepunkt scharf bei 252°, mit Thermometerkorrektur für den herausragenden Quecksilberfaden: **261° bis 262°.** Die Substanz ist hygroskopisch, denn ungetrocknet siedet sie bei 241° (unkorr.). Mit einer getrockneten Probe kann man den Siedepunkt bei 252° beliebig oft reproduzieren (was mit den Angaben von F. Emich übereinstimmt).

Die Analyse[5]) ergab:

3,032 mg Substanz, 7,04 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.
Berechnet für: $C_{12}H_{16}O_4$: 64,2% C, 7,15% H.
Gefunden: 63,32% C, 7,38% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Esters im Gefrierapparat ergab:

0,1406 g (in Kapillarkügelchen): $\Delta = 0{,}2300$.
Berechnet für: $C_{12}H_{16}O_4$ $M = 224.0$
Gefunden: $M = 191{,}8$.

(Das zu tief ausfallende Resultat deckt sich mit den Beobachtungen, die bei den Hydrobenzoesäureäthylester gemacht wurden[6]).

Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast[7]):

[1]) E. Baur und E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **34**, 98 (1928).
[2]) F. Somlo, Ztschr. Elektrochem. **35**, 264 (1929).
[3]) A. v. Baeyer, Lieb. Ann. **269**, 189 (1892).
[4]) Wien. Monatsh. f. Chem. **38**, 219 (1917).
[5]) Ausgeführt v. Herrn Dr. Eichenberger: Abtlg. f. Mikroanalyse, E. T. H. Zürich.
[6]) F. Somlo, l. c.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1754 (1904); **54**, 1979 (1921); Abderhalden **8**, 1 (1915). (Ausgeführt v. H. A. Brack, Abtlg. f. Mikroanalyse, E. T. H. Zürich).

Digitized by Google

5,43 mg Substanz in 491,94 mg Pyridin
Molarität lag zwischen 0,046 und 0,05

für 0,046: M = 240,0
für 0,05: M = 220,7

Mittel: M = 230,3

Eine Bromtitration ergab:

24,8 mg Substanz verbrauchten: 0,71 cm³ Bromlösung in Chloroform, 1 cm³ Bromlösung verbrauchte 6 cm³ n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Berechnet: $\frac{0{,}0248}{224} \cdot 4 \cdot \frac{1}{6} = 0{,}73$ cm³

Gefunden: 0,71 cm³.

Sämtliche Befunde stimmen scharf auf den in der Literatur anscheinend nicht beschriebenen Δ 3,5 Dihydrophthalsäurediäthylester, dessen Bildung bei der elektrolytischen Reduktion der Phthalsäure in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung somit einwandfrei festgestellt erscheint. Die Reaktionen werden durch die Gleichungen dargestellt:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 2\,H - 2\,F = \text{(Dihydrophthalsäure)}$$

$$C_6H_6(COOH)_2 + 2\,C_2H_5OH = C_6H_6(COOC_2H_5)_2 + 2\,H_2O$$

Als wesentlicher Unterschied zwischen den Elektrolysen in rein wäßrig-schwefelsaurer und alkoholischer Lösung zeigt sich also das Auftreten dieses Esters, womit gleichzeitig ein Rückgang in der Ausbeute an freier Dihydrophthalsäure verbunden ist.

Nun war noch die Frage der Decarboxylierung zu studieren. Es ergab sich, daß sie zu verneinen ist. Doch begegnete ich einer eigentümlichen Schwierigkeit insofern, als zwar im Kathodengas kein Kohlenoxyd, wohl aber Kohlendioxyd nachweisbar war. Es war überraschend, daß während der Elektrolyse alkoholischer Lösungen ein Kaliapparat, der vor den Verbrennungsofen in den Gasstrom eingeschaltet war, wechselnde Mengen Kohlensäure anzeigte, während ein zweiter Kaliapparat hinter dem Verbrennungsofen keine meßbaren Mengen CO_2 (aus CO) anzeigte.

Zum Beispiel:

Elektrolyse von 10 g Phthalsäure
in den früher angegebenen alkoholischen Lösungsmitteln
(70 cm³ Alkohol abs.), bei 5 A

Zeit	1. Kaliapparat	2. Kaliapparat
nach 2 Std.	74,0 mg CO_2	0,0 mg CO_2
nach weiteren 2 Std.	59,4 mg „	0,0 mg „
nach weiteren 3 Std.	56,8 mg „	0,0 mg „
Gesamt in 7 Std.	181,2 mg CO_2	0,0 mg CO_2

Wenn durch reduzierende Decarboxylierung Kohlenoxyd entsteht und dieses an der Kathode der Spaltung in $CO_2 + C$ unterliegt, so sollte auf der Kathode Kohlenstoff nachweisbar gewesen sein. Dies war aber in keinem Falle zu beobachten.

Nun kam hinzu, daß bei den rein wäßrigen Elektrolysen die Kohlensäure fast ganz ausblieb. Es war daher zu schließen, daß die Kohlensäure nur dem Alkohol entstammte.

In der Tat ergab ein Blindversuch ohne Phthalsäure und ein gleicher Parallelversuch mit Phthalsäure ganz gleiche Kohlensäureentwicklung, nämlich:

Elektrolyse mit 3 Amp., Elektrolyt: 180 ccm Wasser 70 ccm Alkohol 20 g Schwefelsäure conc.

Zeit	mit Phthalsäure	ohne Phthalsäure
nach 4 Std.	33,3 mg CO_2	34,2 mg CO_2
nach weiterer 1 Std.	8,7 mg „	8,2 mg „
Weitere 1 Std.	9,6 mg „	9,8 mg „
Gesamt in 6 Std.	51,6 mg CO_2	56,2 mg CO_2

Wie aus dieser und der vorhergehenden Tabelle ersichtlich, geht die Kohlensäureentwicklung proportional der Stromstärke.

Bemerkenswert ist der spätere Rückgang der Kohlensäureentwicklung. Nach 30 Stunden hört sie endlich ganz auf, und wenn man dann Phthalsäure zusetzt, so setzt sie nicht von neuem ein. Man muß also schließen, daß wir es bloß mit im Alkohol absorbierter Kohlensäure zu tun haben, die im Verlauf der Elektrolyse durch den elektrolytischen Wasserstoff langsam ausgespült wird. Die Unkenntnis dieses Umstandes hat zu einer verfehlten Deutung der entsprechenden Befunde bei der Elektrolyse alkoholischer Lösungen von Benzoesäure in den Versuchen von E. Müller[1]) geführt, worauf ich schon bei früherer Gelegenheit aufmerksam gemacht habe[2]).

4. Polyphenolcarbonsäuren.

a) Gallussäure (3, 4, 5. Trioxybenzoesäure (1)).

Verwendet wurde Acidum gallicum pro analysi Merck.

α) Elektrolyse in wäßriger Lösung.

In orientierenden Versuchen, in denen das Kathodengas mit Barytwasser auf Kohlensäure, dann mit verdünnter Blutlösung auf Kohlenoxyd geprüft wurde, ergaben sogleich unzweideutig, daß beide Gase vorhanden waren. Die Kohlensäure bewirkte schon nach kurzer Zeit eine voluminöse kristalline Fällung von Bariumcarbonat, und das Kohlenoxyd, das während mehrerer Stunden akkumuliert wurde, veränderte schon sichtlich die Farbe der Blutlösung, indem aus der blutroten eine hellrote Lösung wurde. Im Spektroskop verschwanden die breiten Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins

[1]) A. a. O.
[2]) F. Somlo, a. a. O.

Digitized by Google

noch nach vierzehn Stunden nicht. Die Stromausbeutewerte bewegten sich um 20% herum.

Die Farbe des Katholyten nach der Elektrolyse war heller als vorher, ja sogar oft ganz farblos, jedoch färbte sie sich schon nach kurzem Stehen dunkel. Mehrfach konnte darin Pyrogallol nachgewiesen werden; ob aber vielleicht noch andere, weiter reduzierte Abbauprodukte der Gallussäure daneben vorhanden sein möchten, ließ sich analytisch nicht feststellen.

Eine frisch präparierte Kathode (eintauchende Kathodenfläche 50 cm^2) zeigte in einem Versuch: 10 g Gallussäure in 250 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Schwefelsäure in 3 Stunden folgenden Reduktionsverlauf:

Temp. 50° bis 60° Stromdichte 0,1 A/cm^2 E = 5 bis 6 V

Zeit	Stromausbeute in %	CO_2 in mg
10′	36,5	0
20′	35,1	—
30′	31,0	—
40′	30,7	—
50′	17,9	—
65′	4,9	0,0
80′	3,2	weitere 2,8
100′	2,5	—
125′	2,0	„ 5,4
195′	0,0	„ 7,8
3h 15′		16,0

Die hohen Werte an Wasserstoffverbrauch am Anfang rühren von dem Wasserstoffverbrauch der oxydierten Bleielektrode selbst her. Eine Elektrolyse, die am Tage darauf ausgeführt wurde, lieferte folgende, der eigentlichen Reduktion entsprechende Zahlen:

10 g Gallussäure in 250 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Schwefelsäure
Temp. 50° bis 60° Stromdichte 0,1 A/cm^2 E = 5 bis 6 V
Verwendet wurde die gleiche (schon reduzierte) Kathode

Zeit	Stromausbeute in %	CO_2 in mg
10′	7,1	0
20′	8,6	—
30′	12,3	—
45′	13,1	—
60′	5,7	0,0
80′	3,7	weitere 2,7
110′	1,0	—
130′	0,7	„ 4,4
165′	0,0	„ 9,1
2h 45′		16,2

Die Herkunft der Kohlensäure ist hier nicht zweifelhaft. Vielmehr war von vornherein damit zu rechnen, daß Gallussäure bei 50° durch freiwillige Dissoziation Kohlendioxyd abgeben würde. Nach Hemmelmayr[1]) soll die Gallussäure beim Kochen mit Wasser in einer halben Stunde zu 1,7% zerfallen. Genauere Messungen von O. Widmer[1]) zeigen, daß Gallussäure bei 100° in 20 Stunden zu 37,5% zerfällt. Es liegen zwar keine Resultate über Zerfallgeschwindigkeitsmessungen bei 50° in wäßrig-schwefelsaurer Lösung vor, doch war anzunehmen, daß auch unter diesen Bedingungen ein Zerfall, wenn auch in beschränktem Maße, vorkommen würde. Die direkte Prüfung unter möglichst identischen Bedingungen, nur ohne Elektrolyse, bestätigte die Erwartung.

10 g Gallussäure, im gleichen Lösungsmittel aufgelöst, gaben bei 50° bis 60°, wenn Bombenwasserstoff in ungefähr gleichem Tempo durchgeleitet wurde, wie aus der Blasengeschwindigkeit bei der Elektrolyse abzuschätzen war, während drei Stunden 14,5 mg Kohlensäure, aufgefangen in Barytlauge, also nahezu ebensoviel, wie während der Elektrolyse.

Kohlenoxyd konnte in sämtlichen Versuchen zweifelfrei nachgewiesen werden. Um es quantitativ zu bestimmen, brachte ich nach der Zelle, die nach Bedarf mit Rückflußkühler ausgestattet war, durch einen Zweiweghahn eine Verzweigung an, die gestattete, das Kathodengas entweder zur Doppelbürette zu leiten oder zu den mit Kupferoxyd beschicktem Verbrennungsofen. Vor und hinter demselben ging der Gasstrom durch Waschflaschen mit titrierter n/10 Barytlauge, schließlich durch ein Natronkalkrohr. Nach Bedarf wurde die Ofenbeschickung mit reinem (von CO_2 befreitem) Sauerstoff regeneriert.

10 g Gallussäure, im gleichen Lösungsmittel und sonst gleichen Bedingungen wie oben, ergaben so folgende Werte an Kohlendioxyd:

Zeit	In der Barytwaschflasche vor dem Verbrennungsofen cm^3 n/10 $Ba(OH)_2$	In der Barytwaschflasche hinter dem Verbrennungsofen cm^3 n/10 $Ba(OH)_2$
nach 1 Std.	1,9	1,3
„ 5½ „	2,6	weitere 1,5
„ 10½ „	2,5	„ 1,3
„ 13½ „	2,8	„ 1,0
	9,8 = 21,5 mg CO_2	5,1 = 11,2 mg CO_2 entspricht 7,2 mg CO

In einem zweiten Versuch wurde in der Vorlage hinter dem Ofen nach 12 Stunden 12,5 mg CO_2, also 7,9 mg CO erhalten.

β) Elektrolyse in wäßrig-alkoholischer Lösung.

Der Ausfall der Elektrolyse hängt, ähnlich wie bei der Phthalsäure beschrieben wurde, sehr von dem Zustand der Kathode ab. Eine ermüdete Kathode zeigte z. B. Stromausbeutewerte von 1,5% und folgende Kohlensäuremengen:

[1]) Monatsh. f. Chem. **32**, 773 (1911); **34**, 365 (1913); **36**, 299 (1915); **46**, 143 (1925).

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

10 g Gallussäure in 180 cm³ Wasser, 50 cm³ 98% Alkohol, 10 cm³ Schwefelsäure Temp. etwa 50°. Stromdichte 0,1 A/cm². Kathodenfläche 50 cm².

Zeit	In der Waschflasche vor dem Verbrennungsofen cm³ n/10 $Ba(OH)_2$	In der Waschflasche hinter dem Verbrennungsofen cm³ n/10 $Ba(OH)_2$
nach 5 Std.	2,3	2,0
„ 7½ „	1,6	weitere 1,1
„ 10 „	1,2	„ 1,0
	5,1 = 11,2 mg CO_2	4,1 = 9,0 mg CO_2 entspricht 5,7 mg CO

Nach der Reaktivierung der Kathode (mit der Methode, die auf Seite 774 beschrieben ist), bekam ich dagegen mit demselben Elektrolyten und sonst gleichen Bedingungen folgende Werte:

Reduktionswerte anfangs 15%, langsam sinkend auf 4 bis 5%, hierauf ziemlich lange konstant. Kohlensäure in der vorderen Vorlage mit den bisher beobachteten Werten ziemlich übereinstimmend, in der hinteren Vorlage jedoch ein Vielfaches der bisherigen Werte, nämlich:

Zeit	I. Vorlage cm³ n/10 $Ba(OH)_2$	II. Vorlage cm³ n/10 $Ba(OH)_2$
nach 1h	2,6	13,7
„ 1h 40′	—	weitere 22,3
„ 2h 20′	—	„ 8,9
„ 8h 30′	2,0	„ 14,3
„ 10h 50′	—	„ 6,7
„ 13h 10′	1,1	„ 6,1
	5,7 = 12,5 mg CO_2	72,0 = 158,4 mg CO_2 **= 100,5 mg CO**

Eine andere Elektrolyse bei gleichen Versuchsbedingungen und gleichen Mengen Gallussäure, sowie Lösungsmittel, ergab:

nach 1 Stunde in der II. Vorlage

13,8 cm³ n/10 $Ba(OH)_2$
= 30,3 mg CO_2 = **19,2 mg CO**,

also ganz entsprechende Mengen Kohlenoxyd.

D. h. die elektrolytische Decarboxylierung der Gallussäure beträgt hier mehr als das Zwölffache der gleichzeitigen Dissoziation (in Pyrogallol + CO_2), und es wurden 6,1% der in der genommenen Gallussäure vorhandenen Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert. Die coulometrische Messung liefert dagegen schätzungsweise (zweiwertig gerechnet) einen Verbrauch von 66% der genommenen Gallussäure. Es war auch leicht, Pyrogallol in der Lösung nachzuweisen. Beim Abkühlen scheidet die unverbrauchte Gallussäure aus; das in der Lösung verbliebene, viel leichter lösliche Pyrogallol zeigt sowohl die Barytwasser-, wie die Berthelot-Lexsche Reaktion für Pyrogallol. (Mit Barytwasser erfolgte eine violette langsam verschwindende Färbung, die Blindprobe mit nur Spuren von Gallussäure gab eine bleibende dunkelblaugrüne Fällung. Die Reaktion von Berthelot-Lex, mit Ammoniak und Hypochloritlösung, zeigte auch violette Färbung, die entsprechende Blindprobe mit Gallussäure dagegen eine hellgrüne[1]). Natürlich müssen neben Pyrogallol noch andere Reduktionsprodukte vorhanden sein, die ich aber, wie schon bemerkt, nicht identifizieren konnte.

Die Prüfung auf Formaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure fiel sowohl im Katholyten, wie in der Barytwaschflasche negativ aus, ebenso die Prüfung auf Oxalsäure mit Calciumchlorid, während die Farbreaktion mit Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure mehrfach positiv ausfiel (Kontrollproben mit Gallussäure und Pyrogallol negativ), so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß bei der Decarboxylierung doch auch Spuren von Oxalsäure entstehen möchten.

In einem weiteren Versuch mit 5 g Gallussäure in 160 cm³ Wasser, 70 cm³ Alkohol, 10 cm³ Schwefelsäure erhielt ich nach 1½ Std. 19,3 mg CO, also etwas weniger als oben, wohl entsprechend der geringeren Konzentration der Gallussäure.

b) Phloroglucincarbonsäure (1, 3, 5-Trioxybenzoesäure(2)).

Dargestellt nach H. Skraup[2]) aus Phloroglucin mit Kaliumbicarbonat und nachheriger Zersetzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure. Gereinigt ist die Säure farblos, doch färbt sie sich an der Luft unter CO_2-Abgabe rasch gelb.

Ausführung der Elektrolyse mit 5 g Phloroglucincarbonsäure in 150 cm³ Wasser, 80 cm³ Alkohol (98%) und 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bei 15° bis 20° und 4 A.

Da die Phloroglucincarbonsäure nach Hemmelmayr[3]) beim Kochen mit Wasser in einer halben Stunde zu 98% zerfällt, mußte bei möglichst tiefer Temperatur elektrolysiert werden. Entsprechend der leichten Zersetzlichkeit der Phloroglucincarbonsäure erhält man in der ersten Vorlage sehr viel Bariumcarbonat, von dessen quantitativer Ermittlung abgesehen wurde. Der qualitative Nachweis des Kohlenoxydes durch Blut geschah durch Absorption in zwei hintereinander liegenden Waschflaschen unmittelbar nach der Entfernung der Kohlensäure. Hierauf ging das Gas durch den Verbrennungsofen und durch Barytlauge. In dieser Vorlage (hinter dem Ofen) erschien während 5 Stunden keine bemerkbare Fällung von Bariumcarbonat, was deutlich zeigt, daß außer CO_2 und CO kein kohlenstoffhaltiger Bestandteil den Wasserstoff begleitet.

Diese Beobachtung kontrolliert auch die Dichtigkeit der Apparatur und die Richtigkeit der

[1]) Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen 377 (1923).
[2]) Wien. Monatsh. f. Chem. **10**, 724 (1889).
[3]) A. a. O.

Digitized by Google

Kohlenoxydbestimmung. In folgender Tabelle sind die Werte dieser und die der Stromausbeute zusammengestellt:

5 g Phloroglucinkarbonsäure in 110 cm³ Wasser, 100 cm³ Alkohol, 20 cm³ konz. Schwefelsäure, Temp. 10 bis 55° Stromstärke 4 Amp.

Zeit	Stromausbeute in %	cm³ n/10 $Ba(OH)_2$, gebraucht in der II. Vorlage
35′	3,9	—
70′	1,9	2,3
6h	—	weitere 8,4
		10,7 = 23,5 mg CO_2 = 17,2 mg CO

c) Pyrogallolkarbonsäure (2, 3, 4-Trioxybenzoesäure (1)).

Darstellung nach Schiff[1]) aus Natriumbicarbonat und Pyrogallol, durch Kochen in Kohlensäurestrom. Zur Reinigung wurde die Säure sublimiert, wobei man schöne silberglänzende Plättchen vom Smp. 198° gewinnt.

Nach Hemmelmayr[2]) zerfällt diese Säure nach einer Stunde beim Kochen mit Wasser zu 42,2 %, was von O. Widmer[3]) (42,7 % Zerfall als Mittel von vier Versuchen) bestätigt wurde. Also war auch hier mit einer starken Selbstzersetzung zu rechnen, also mit Auftreten von viel Kohlensäure in der Waschflasche nach der Elektrolysierzelle, was auch eintrat. Da deren Bestimmung kaum Interesse bot, wurde sie übergangen.

Bei 0° bis 5° ist die Reduktionsausbeute der Elektrolyse sehr gering. Erst etwa bei Zimmertemperatur erhält man im Durchschnitt mehrstündiger Elektrolyse mit 3 g Pyrogallolcarbonsäure, 60 cm³ Wasser, 60 cm³ Alkohol und 20 cm³ Schwefelsäure, bei einer Stromstärke von 2 A (Kathodenoberfläche 20 cm²) und Badspannung von 8 V, Reduktionswerte von 1 bis 2 %. Die Kohlenoxydbestimmung ergab:

Titration nach 2h 10′:	1,90 cm³ n/10 $Ba(OH)_2$	
nach weiteren 5h 30′:	2,21 cm³ n/10 $Ba(OH)_2$	
Zusammen in 7h 40′:	4,11 cm³ = 9,0 mg CO_2	**= 4,7 mg CO.**

Ein zweiter Versuch bei gleichen Bedingungen:

Zeit	Temp.	Stromausbeute in %	cm³ n/10 $Ba(OH)_2$ gebraucht in der II. Vorlage
20′	18°	4,0	—
45′	18°	1,7	—
1h 30′	20°	1,6	—
2h 30′	25°	1,0	—
3h 20′	28°	0,3	1,9 = 4,2 mg CO_2 **= 2,7 mg CO**

[1]) Lieb. Ann. **245**, 37 (1888).
[2]) A. a. O.
[3]) A. a. O.

d) Hydrochinoncarbonsäure.

Zur Vervollständigung der Reihe der Polyphenolcarbonsäuren habe ich auch eine Dioxybenzoesäure elektrolysiert und auch an dieser ein entsprechendes Verhalten feststellen können.

Die Hydrochinoncarbonsäure wurde durch Kochen von Bicarbonat und Hydrochinon gewonnen[1]) und durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Hydrochinoncarbonsäure zerfällt nach Messungen von Hemmelmayr in einer Stunde beim Kochen mit Wasser zu etwa 40 %. Wegen dieser Zersetzlichkeit war wohl zu erwarten, daß auch decarboxylierende Reduktion zu finden sein würde.

Der Versuch lehrte folgendes:

2,3 g Hydrochinoncarbonsäure in 60 cm³ Wasser, 60 cm³ Alkohol (98 %), 10 cm³ Schwefelsäure 2 A 10 V 50° C

Zeit	Stromausbeute in %	cm³ n/10 $Ba(OH)_2$, gebraucht in der II. Vorlage
10′	3,0	—
45′	1,9	—
1h 30′	0,7	—
3h	0,0	**1,2 cm³ = 1,7 mg CO**

Bei Fortsetzung der Elektrolyse mit dem Reduktionswert Null schied sich keine weitere Kohlensäure in der zweiten Vorlage aus, zum Beweis, daß der in der zweiten Waschflasche gemessene Kohlenoxydwert tatsächlich seinen Ursprung dem elektrolytischen Prozeß verdankt und nicht etwa eine fremde Ursache hat.

Zusammenfassung.

1. Es wird die kathodische Reduktion von Salicylsäure, Phthalsäure, Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure, Phloroglucincarbonsäure und Hydrochinoncarbonsäure an präparierten Bleikathoden in wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung untersucht.

2. Es wird gefunden: a) daß Salicylsäure und Phthalsäure keine decarboxylierende Reduktion erleiden, wohl aber die Polyphenolcarbonsäuren, wobei Kohlenoxyd als Reduktionsprodukt festgestellt wird; b) daß Salicylsäure zu Saligenin (Salicylalkohol) reduziert wird, nicht aber kernhydriert wird; c) daß Phthalsäure kernhydriert wird und daß insbesondere aus alkoholischen Lösungen der Δ 3,5-Dihydrophthalsäurediäthylester isoliert werden kann (b) und c) wesentlich übereinstimmend mit C. Mettler).

3. Es wird auf den möglichen Zusammenhang der elektrolytischen Decarboxylierung mit dem Assimilationsproblem hingewiesen.

Vorliegende Arbeit ist im physikalisch-chemi-

[1]) Senhofer, Sarlay, Wien. Monatsh. f. Chem. 2, 448 (1881).

Digitized by Google

schen Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt worden. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur, spreche ich auch an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse und für seine mannigfaltigen Anregungen meinen aufrichtigen Dank aus.

Zürich, Juni 1929.

(Eingegangen 1. Juli 1929.)

NEUE QUANTITATIVE BETRACHTUNGEN ÜBER DIE GESTALT DES BENZOLRINGES SOWIE ÜBER DIE STELLUNG SEINER SECHS WASSERSTOFFATOME.

Von *Richard Reinicke.*

Aus dem Ehrenbergschen Standardwert für die Größe des Diamantgitters wird an Hand eines auf streng tetraedrisch gerichtete Vierwertigkeit des Kohlenstoffs gegründeten, völlig neuen Methanmodells ein räumliches Modell für das Benzol und seine Derivate mit genauen, mit den experimentellen Befunden übereinstimmenden Zahlenangaben über die gegenseitige Stellung der sechs Kohlenstoffe zueinander abgeleitet. Auch über die Orte der sechs Wasserstoffatome werden bestimmte Angaben gemacht. Die demnächstige Erweiterung dieser Betrachtungen auf andere Atomarten wird in Aussicht gestellt.

K. H. Meyer[1]) hat vor einiger Zeit sehr beachtenswerte „Neue Wege in der organischen Strukturlehre" gewiesen, indem er unter Zugrundelegung der von Physik und Mineralogie gelieferten Atomabstände kugelförmige Wirkungsbereiche für die Atome annimmt. Er kann daraus in der Tat weitgehende Schlüsse in bezug auf die Gestalt der Moleküle ziehen. Gerade aus seinen Ergebnissen aber geht unzweifelhaft hervor, daß solche Atomkugeln nur die Bedeutung von sehr rohen Annäherungsvorstellungen haben können. Wesentlich weiter führt die nachfolgende Betrachtungsweise, die den Gedanken von J. H. van't Hoff weiter verfolgt, wonach es jeweils eine bestimmte Form der Atome sei, die es mit sich bringt, daß gerichtete Maxima des Aggregationszwanges auftreten. Eine solche Auseinandersetzung dürfte heute um so eher angebracht sein, als einerseits die moderne Atomphysik jenseits von aller Anschauung angelangt ist[2]) und anderseits für die Chemie das dringende Bedürfnis nach dem weiteren Ausbau ihrer bewährten räumlichen Vorstellungen besteht, zumal es gelingt, sie mit den quantitativen Befunden in Einklang zu bringen.

Während die bisherige Strahlungsphysik Kern und Hülle des Atoms, je für sich gesondert, unterscheidet, stelle ich zwischen beiden insofern einen Zusammenhang her, als ich jedem positiven Kernproton ganz im Sinne von N. Bohr ein bestimmtes Hüllenelektron zuordne, nur mit der Einschränkung, daß es jenes in dem bekannten, jedoch immer gleichbleibenden Abstande der innersten stationären Bahn

$$r = 0{,}532 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

umkreist. Sprungmöglichkeiten in andere geheimnisvolle Bahnen gibt es also nicht. Im Grunde kehre ich sonach zu der Lenardschen Dynamidenvorstellung (1903) mit Dezentralisation der Krafteinheiten zurück. Ob eine derartige Annahme quantitativ zulässig ist, wird sehr bald zur Erörterung kommen. Der neu geschaffenen Wirkungseinheit gebe ich die besondere Bezeichnung Orthon und mache sie durch lauter gleich große, gefärbte Holzwürfelchen von 3 cm Kantenlänge anschaulich. Die ihr definitionsgemäß natürlich von vornherein eigene Polarität kommt dabei in sehr einfacher Weise durch die Holzfaserung zum Ausdruck. In dem Orthon sehe ich nun den Urbaustein, aus dem die gesamte Materie nach einem einheitlichen Grundprinzip aufgebaut ist, das Fig. 1 wiedergeben soll. Die schwarzen Würfel repräsentieren die eigentlichen Orthoneneinheiten, während die weißen mit dem Atombau selber gar nichts zu tun haben und nur dazu dienen, jene in der richtigen Stellung festzulegen. Wie man sieht, stellt die Fig. 1 gar nichts anderes dar als ein flächenzentriert-kubisches Raumgitter. Ich stelle mir übrigens die Orthonen durchaus nicht etwa würfelförmig vor, sondern wähle die Würfel lediglich als bequemes Veranschaulichungsmittel. Wesentliche Bedeutung hat nur deren Mittelpunkt, in dem immer ein Proton mit dem zugehörigen Elektron sitzt. Wie jedes einzelne Orthon, so ist auch der ganze Orthonenverband der Fig. 1 polar orientiert, was in dem beigegebenen Pfeil zum Ausdruck kommt. Die sämtlichen polaren Einzelachsen sind gleich gerichtet; die Elektronen kreisen also allesamt in derselben Ebene und in der gleichen Richtung um ihr zugehöriges Kernproton.

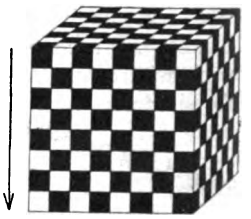


Fig. 1.

Das Helium sei durch die Fig. 2 oben in zwei verschiedenen, um die Polachse um 90° gegeneinander verdrehten Stellungen wiedergegeben. Seiner Masse 4 entsprechend umfaßt es ebenso viele Würfel. Die Art, wie diese zu einem handlichen Ganzen zusammenzukleben sind, wird im unteren Teil der Fig. 2 veranschaulicht. Eigent-

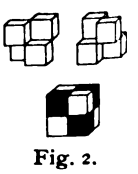


Fig. 2.

[1]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 395 (1928); Naturw. **16**, 781 (1928).

[2]) A. Sommerfeld, Physikal. Ztschr. **28**, 231 (1927).

Digitized by Google

lich zugrunde liegt also das Tetraeder mit seinen bekannten Symmetrieeigenschaften, auf die später zurückzukommen sein wird. Auch die Ordnungszahl kommt in dem Modell insofern zum Ausdruck, als sie in unserer Bildersprache hier und in allen folgenden Figuren angibt, wieviel Orthonenpaare im Atom vorhanden sind. Etwaige Isotope finden durch das Auftreten von nicht gepaarten oder Singulärorthonen ihre Erklärung.

Fig. 3 zeigt in derselben Weise zwei Stellungen vom Neon. Es umfaßt seiner Masse 20 entsprechend — mit der im vorliegenden Zusammenhange nebensächlichen Isotopenfrage wollen wir uns jetzt nicht befassen — 10 Paar (Ordnungszahl!), also im ganzen 20 Orthonenwürfel. Die kleinen Kreise markieren den Atomschwerpunkt. Im Zentrum sitzt die uns schon bekannte Heliumanordnung. Um sie herum gruppieren sich tetraedrisch 4 weitere Heliummodelle. So weisen beide Atomformen starke Anklänge aneinander auf. Auch die Symmetrieverhältnisse sind die gleichen.

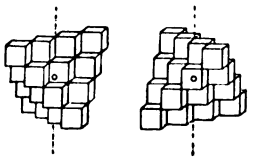


Fig. 3.

In der Mitte zwischen diesen beiden Edelgasen steht der Kohlenstoff, dessen Atom die Fig. 4, wieder in den beiden Stellungen, veranschaulicht. Da wir uns gerade mit ihm näher beschäftigen wollen, vergegenwärtigen wir uns an Hand der Fig. 5 die beiden Etagen gesondert. Die schwarzen Quadrate gehören dem bei sämtlichen Atomen wiederkehrenden Heliumzentralbau an, um den also nach dem besprochenen Bauprinzip im ganzen 8 schwalbenschwanzförmig herausragende, fortlaufend bezifferte, bunte Doppelerker herumgebaut sind. Der Ordnungszahl und Masse entsprechend finden sich insgesamt 6 Paar Orthonenwürfel oder 12 Stück, vier schwarze und acht bunte. Aus Fig. 5 ist auch zu ersehen, wo weiße Hilfswürfel zwischengeklebt werden müssen, um den Zusammenhalt des eigentlichen Orthonengerüstes zu gewährleisten.

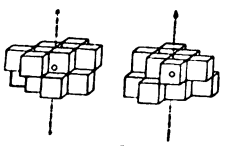


Fig. 4.

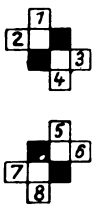


Fig. 5.

Die bisherigen Ausführungen lassen scheinbar jeden Anklang an das altbewährte Kohlenstofftetraeder vermissen. Die Beziehung wird aber sofort hergestellt, wenn wir daran denken, daß der Kohlenstoff im periodischen System der Elemente gerade die Mitte zwischen den beiden zuvor erörterten Edelgasen einnimmt und gegenüber dem Wasserstoff im allgemeinen vier Wertigkeiten betätigt. Dementsprechend soll Fig. 6 das Methanmolekül veranschaulichen. Die vier durch Schraffierung gekennzeichneten Eckwürfel — am körperlichen Modell wählt man zweckmäßigerweise für sie eine besondere Farbe — sind die Wasserstoffe. Sie nehmen dieselben Eckplätze ein, die im Neon schon primär besetzt sind; die Zwischenplätze aber bleiben beim Methan leer. Wir können danach dem Kohlenstoff in seiner Wasserstoffverbindung die Tendenz zuschreiben, seinen Bestand in der Außenzone dem nächst höheren Edelgas anzugleichen. Die eigentliche Ursache dafür muß eine besonders große Stabilität gerade des Edelgastyps sein. Durch das Hinzutreten der vier Wasserstoffatome erhöht sich die Gesamtmasse auf 16. Da sie sich aber ungepaart anlagern, bleibt die Ordnungszahl unverändert erhalten. Von besonderer Wichtigkeit ist es, daß das Methanmolekül eine andere Symmetrie aufweist als das Kohlenstoffatom selber. Besaß das letztere lediglich die strichpunktiert eingetragene zweizählige polare Achse, so treten jetzt beim Methan die strich-zweipunktiert gezeichneten dreizähligen des Volltetraeders hinzu, die besondere Eigenschaften bedingen, wie wir später sehen werden.

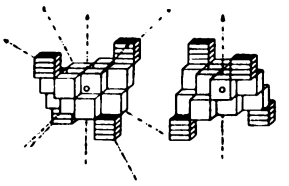


Fig. 6.

Die bisherigen rein qualitativen Betrachtungen lassen sich nun durch Bezugnahme auf das Raumgitter des Diamanten quantitativ ausgestalten. Bei diesem ist bekanntlich ein Zentralkohlenstoff genau regulär-tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. In gewissem Sinne tritt also diese Gitteranordnung zum Kohlenstoff selber prinzipiell in genau dieselbe Beziehung wie in bezug auf seine Atomstruktur das Neon zum Helium. Wir begegnen somit in diesem Falle bereits einem bemerkenswerten Parallelismus zwischen Atom- und Kristall- bzw. Molekülbau. Durch die angegebene, beim Diamanten experimentell wohl fundierte Lagerelation ist die gegenseitige Atomstellung in unserem Modell, die die Fig. 7 zeigt, vollkommen eindeutig gegeben. Die Verknüpfung der vier Außenglieder des Komplexes mit dem Zentralatom A erfolgt durch Vermittlung der vier gestrichelt angelegten Eckvalenzwürfelchen, derselben, in denen wir vorhin in Fig. 6 beim Methan die vier Wasserstoffe postiert sahen. Dadurch und nur durch diese Maßnahme — jegliche Willkür scheidet aus — wird erreicht, daß auch in der neuen Gesamtkonstellation die Einzelorthonen genau nach dem allgemeinen Schema der Fig. 1 einander zugeordnet sind.

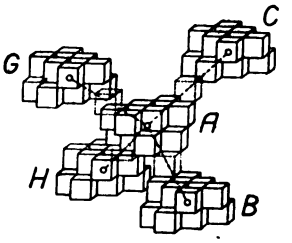


Fig. 7.

Nun kennt man[1]) aus sehr genauen Mes-

[1]) W. Ehrenberg, Ztschr. Krist. 63, 320 (1926).

Digitized by Google

sungen die Atomdistanz im Diamantgitter. Aus Ehrenbergs Angabe für die Kantenlänge des Elementarwürfels bei 18°

$$a = 3{,}5597 \pm 0{,}001 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

folgt übrigens für den Abstand der Atomschwerpunkte nicht der von K. H. Meyer[1]) angegebene alte Wert

$$d = 1{,}53\ \text{Angström} - \text{E.},$$

sondern aus

$$d = \frac{a}{4} \cdot \sqrt{3},$$

$$d = 1{,}5414 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Für die Kante x unserer Modellwürfelchen ergibt sich durch eine einfache geometrische Überlegung

$$x = \frac{a}{12} = 0{,}2966 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}0001 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Bei Wahl von 3 cm Kantenlänge für dieselben arbeiten wir also genau in dem Maßstab

1 Milliarde : 1.

Die für x angegebene Maßzahl ist natürlich identisch mit dem Abstand der Schwerpunkte von je zwei aufeinander gesetzten Würfeln, und da in dem in Fig. 1 dargestellten Orthonengefüge erst der zweitnächste aufgesetzte Würfel wieder dem Orthonenverbande angehört, so beträgt also der Abstand von je zwei in der Richtung der Achse benachbarten Orthonen

$$2x = 0{,}5933 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Ebenso groß ist natürlich die Distanz in zwei darauf senkrechten Ebenen.

Wir dürfen hieraus aber noch keineswegs voreilig den Schluß ziehen, daß bezüglich der an N. Bohr anknüpfenden Grundauffassung alles in Ordnung sei, da ja der Radius der normalen stationären Elektronenbahn bei jedem Orthon nur

$$r = 0{,}532 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

beträgt und demgemäß um die Strecke

$$2x - r = 0{,}061 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

an den nächsten Orthonenkernen (Protonen) vorüberführt. Wie die im richtigen Größenverhältnis angelegte Sonderfig. 8 lehrt, befinden sich die dem einfach umringelten Proton, dessen durch den großen Kreis bezeichnete Elektronenbahn wir ins Auge fassen wollen, nächst benachbarten vier Protonen mit stehendem Kreuz bereits in der Entfernung

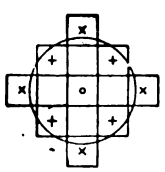


Fig. 8.

$$x \cdot \sqrt{2} = 0{,}4195 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

werden also von der Elektronenbahn des zentral gelegenen Orthons mit umfaßt. Vielleicht werden gerade dadurch Bande zwischen den jeweils benachbarten Einheiten geknüpft. Jedenfalls bestehen nach den mitgeteilten Zahlen räumlich keinerlei Hindernisse für die Elektronenpassage. Jedes Elektron muß sich also immer zwischen den in Fig. 8 durch stehende und liegende Kreuze bezeichneten acht Nachbarprotonen hindurchschlängeln und dürfte dabei in regelmäßigem Wechsel kleine Ablenkungen aus seiner Bahn erfahren.

Diese Feststellung bzw. die ihr zugrunde liegende Vorstellung genügt fürs erste durchaus. Es sei indessen schon hier kurz angedeutet, daß sie jedenfalls doch nicht zutreffend ist. Es liegen gerade auf Grund meiner Modelle zahlenmäßige Befunde vor, die es gestatten, die Bohrsche Grundvorstellung, von der wir ausgingen, ganz wesentlich weiter auszubauen. Das soll in einer der nächsten Arbeiten des Verfassers geschehen.

Wie auch K. H. Meyer[1]) erwähnt, ist für den Abstand der beiden Kohlenstoffatome im Äthan experimentell derselbe Wert wie für das Diamantgitter

$$d = 1{,}54 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

gefunden worden[2]), und er folgert daraus mit Recht, daß wohl in beiden Fällen die Molekülzusammenhangskräfte identisch sein müssen, zumal auch energetische Betrachtungen[3]) diesen Schluß erhärten.

Danach dürfte das Äthanmolekül unter Zugrundelegung unseres Kohlenstoffmodells so aussehen, wie Fig. 9 erkennen läßt. Die sechs Wasserstoffatome sind wieder schraffiert, die Bindungswürfel gestrichelt angelegt. Der Molekülschwerpunkt ist durch einen Doppelkreis gekennzeichnet. Durch ihn hindurch geht die strichpunktierte hexagonale Hauptachse, die das Auftreten der hexagonalen Kristallstruktur beim Äthan[4]) verständlich macht. Die Wasserstoffatome befinden sich also im Abstande

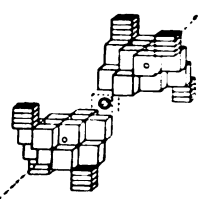


Fig. 9.

$$3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

vom gemeinsamen Schwerpunkt. Ebenso weit sind sie immer zu je dreien voneinander entfernt. Ihr senkrechter Abstand von der trigonalen Achse beträgt

$$x \cdot \sqrt{6} = 0{,}7266 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Fig. 10 bringt in vereinfachter Darstellung das

[1]) l. c.

[1]) l. c.

[2]) H. Mark und E. Pohland, Ztschr. Krist. **64**, 113 (1927); J. K. Morse, Phys. Rev. **31**, 304 (1928).

[3]) K. Fajans, Ztschr. Physik **1**, 101 (1920).

[4]) H. Mark und E. Pohland, Ztschr. Krist. **62**, 103 (1925).

Digitized by Google

Äthanschema. Die Wasserstoffe sitzen in den äußeren Tetraederecken. Die hexagonale Achse ist strichpunktiert, die ursprüngliche zweizählige Achse strichzweipunktiert, durch den Molekülschwerpunkt gehend, eingezeichnet.

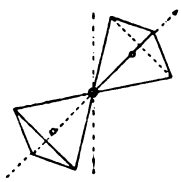


Fig. 10.

Im Diamantgitter steckt auch die Zickzackkette der höheren Kohlenwasserstoffe zahlenmäßig, worauf bisher meines Wissens noch nicht hingewiesen worden ist. Fig. 11 mag das erläutern. Die drei Atome am linken Kettenende stimmen ihrer gegenseitigen Lage nach vollkommen überein mit den in Fig. 7 mit *G*, *A* und *C* bezeichneten; die übrigen Glieder schließen sich nach rechts hin in derselben Weise an. Die in der Zeichnung noch freien je zwei Valenzen der einzelnen Kohlenstoffe sind gemäß Fig. 9 unschwer durch Besetzung mit zwei Wasserstoffen zu — CH_2 — abzusättigen. Zwecks besseren Einblickes in die quantitativen Beziehungen ist dieselbe Folge in Fig. 12 nochmals gezeichnet, aber

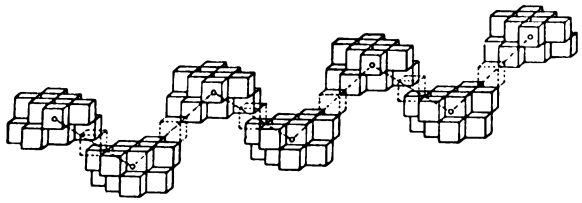


Fig. 11.

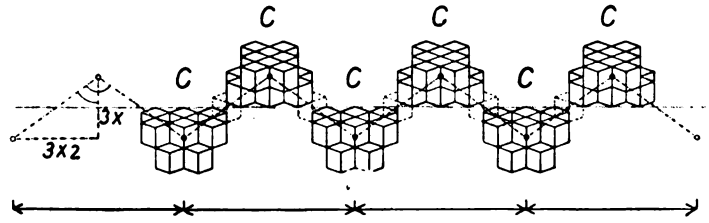


Fig. 12.

gegenüber Fig. 10 um 45° gedreht. Eine einfache geometrische Überlegung zeigt, daß die strichpunktiert angelegten Verbindungslinien der einzelnen Kohlenstoffatome jeweils den Tetraedernormalenwinkel

$$109^0\ 28',2$$

miteinander einschließen und daß ferner je zwei auf derselben Seite der (punktierten) Molekülachse gelegene Atome den Abstand

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5171 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

haben.

Hierzu stimmt gut der experimentelle Befund von J. Hengstenberg[1]) in seinen „Röntgenuntersuchungen über den Bau der Kohlenstoffketten in Kohlenwasserstoffen". Der Autor gibt als Entfernung der Atome

$$1{,}52 \cdot \text{Angström} - \text{E.}$$

an, woraus sich statt meines Wertes der Betrag

$$2{,}48 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

errechnen läßt. Die geringfügige Differenz dürfte auf Temperaturunterschiede sowie ferner darauf zurückzuführen sein, daß Hengstenberg seine Intensitäten ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome auswerten mußte.

Noch eine andere Überlegung wird durch den Abstandswert $2{,}5171 \cdot 10^{-8}$ nahegelegt. W. H. Bragg[1]) hat seinerzeit als erster aus der Differenz in den c-Achsen der Elementarkörper von Anthracen und Naphtalin

$$11{,}18 - 8{,}69 = 2{,}49\ \text{Angström} - \text{E.}$$

den Schluß gezogen, der Benzolring besitze eine Breite von etwa

$$2{,}5\ \text{Angström} - \text{E.}$$

K. H. Meyer[2]) nimmt diesen Gedanken wieder auf und erhält zeichnerisch unter Zugrundelegung des experimentell ermittelten Atomabstandes in der aromatischen C = C-Bindung diesen selben Wert.

Das bringt uns auf die Vermutung, daß auch der Benzolring in irgendeiner engeren Beziehung zum Diamantgitter stehen könnte, obwohl man ihn sonst bekanntlich immer mit dem Graphitring in

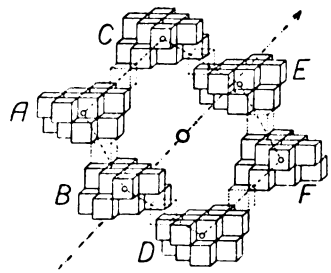


Fig. 13.

Zusammenhang bringt. In der Tat kehrt im Diamantgitter der in Fig. 13 wiedergegebene Sechsring immer und immer wieder. Drei seiner Glieder, A, B und C, finden sich gleichfalls bereits in Fig. 7. Die Bindevalenzwürfel sind wie früher gestrichelt umrandet und die Atomschwerpunkte strichpunktiert miteinander verbunden. Zur Erleichterung des räumlichen Sehens sei noch hinzugefügt, daß B am weitesten nach vorn zu gelegen ist; dahinter folgen in gleicher Frontalebene A und D, wiederum dahinter C und F und schließ-

[1]) Ztschr. Krist. **67**, 594 (1928).

[1]) Proc. Phys. Soc. London **34**, 33 (1922); „X-Rays and Crystal Structure", London 1924; Ztschr. Krist. **64**, 351 (1926).

[2]) l. c.

Digitized by Google

lich am weitesten hinten E. Unter der Breite dieses Sechsringes versteht man die Schwerpunktsentfernung AE bzw. BF, für die wir bereits früher

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5171 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

errechnet hatten. Seine übrigen Dimensionen scheinen aber insofern in einem argen Mißverhältnis zu dem wirklichen Benzolring zu stehen, als für diesen bekanntlich[1]) der Abstandswert

2,45 Angström — E.

ermittelt worden ist, während man als Atomabstand beim Diamanten nach Ehrenberg den Betrag

$$2{,}5171 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

anzunehmen hat. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich indessen an Hand unseres Modells zahlenmäßig exakt beseitigen.

Zunächst gilt es die Unstimmigkeit zu klären, daß jedes Glied unseres Sechsringes noch zwei freie Valenzstellen hat, was allenfalls zum Hexahydrobenzol führen würde, während im Benzol selber die Zahl dieser freien Wertigkeiten irgendwie auf die Hälfte reduziert sein muß. Des Rätsels Lösung ist in der Art der gegenseitigen Zuordnung der Ringglieder zu suchen. Je zwei derselben stehen nämlich immer im selben Verhältnis zueinander wie im Äthan (Fig. 9), und hierbei haben wir das Neuauftreten der dreizähligen Symmetrieachse als besonders charakteristisch hervorgehoben. Sie findet sich in der Fig. 13 sechsmal in Gestalt der strichpunktierten Verbindungslinien der sechs Schwerpunkte. Ihre Resultante geht durch den als Doppelring eingetragenen Molekülschwerpunkt und ist in der Zeichnung nach vorn oben gerichtet. Sie ist die hexagonale Hauptachse des Benzolringes, die an die Stelle des ursprünglichen regulären Methantypus tritt. Wir können das Modell des in Fig. 13 dargestellten Sechsringes umlegen soweit, bis es flach auf dem Tisch liegt; dann steht seine hexagonale Hauptachse genau senkrecht auf der Tischebene, und von den zuvor

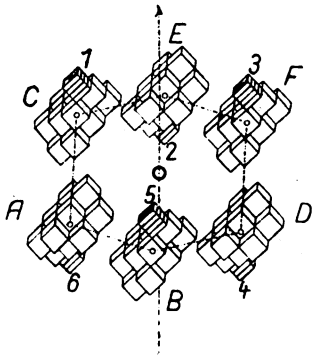


Fig. 14.

paarigen freien Valenzen jedes Kohlenstoffatomes gewinnt je eine für den Ring eine besondere Bedeutung insofern, als sie aus dem Gebilde in Richtung der hexagonalen Achse heraustritt. Diese sechs so ausgezeichneten Wertigkeiten sind es allein, die sich im allgemeinen gegenüber dem Wasserstoff betätigen, so daß wir in Fig. 14 das liegende Modell mitsamt seinen schraffiert hervorgehobenen und in der üblichen Weise nummerierten Benzolwasserstoffen erblicken. Die Buchstabenbezeichnung stimmt mit der in Fig. 13 überein. Die Verbindungslinien der Einzelglieder sind strichdoppeltpunktiert, die hexagonale Molekülhauptachse ist strichpunktiert gezeichnet. Die ungesättigte Natur des Benzolringes trotz seiner verhältnismäßigen Stabilität äußert sich demzufolge darin, daß wohl jeder einzelne Ringkohlenstoff seine vollen vier Valenzen besitzt, daß aber jeweils eine davon durch die Mitwirkung der beiden Nachbaratome gewissermaßen verdeckt oder „abgeschirmt" wird, um einen modernen physikalischen Ausdruck anzuwenden.

Dieser Schluß scheint vielleicht im ersten Moment etwas gewagt. Er läßt sich aber quantitativ genau belegen und löst alle Rätsel des Benzolproblems mit einem Schlage. Die Schwerpunkte der sechs zum Ring vereinigten Atome liegen nämlich, wie man sie auch zusammenfassen möge, nur immer zu je dreien in der gleichen Ebene. Beispielsweise stehen die drei Atome A, C und E der Fig. 14 im selben Verhältnis zueinander wie in der Zickzackkette der Fig. 11 bzw. 12. Das nämliche gilt von B, D und F. Die Ebene ACE ist aber, wie ein Blick auf das wirkliche Modell sofort lehrt, gegen die Ebene BDF um den Betrag

$$3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

parallel verschoben. Von der Seite her betrachtet weist also der gemäß Fig. 13 wieder aufgerichtete Ring folgende schematisierte Gestalt auf (Fig. 15). Die durch kleine Kreise markierten, mit großen Buchstaben benannten Punkte sind die entsprechenden Atomschwerpunkte. Genau hinter A liegt E, während F von B verdeckt wird. Wir erblicken nur die Strecke AB in voller Länge; sie ist der von Ehrenberg experimentell ermittelte wahre Atomabstand

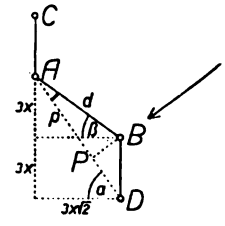


Fig. 15.

$$d = 1{,}5414 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

CA und BD jedoch erscheinen wegen der um

$$3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

hinter die Zeichenebene tretenden Punkte C und D in entsprechender Verkürzung. Anderseits zeigt das flachliegende Modell der Fig. 14 die Schwerpunkte C, B und F in derselben Horizontalebene und parallel dazu sowie um die gemeinsame Molekülachse um 60° gegen die erste Triade verdreht etwas tiefer das ebenfalls gleichseitige Dreieck ADE. Wenn wir den in Fig. 15 schematisch in Seitenansicht gezeichneten Ring nach links hin

[1]) K. H. Meyer, l. c.

Digitized by Google

so weit neigen, bis A ebenso wie D (und das dahinter befindliche E) auf der Tischplatte aufliegt, so bilden also C, B und F die nächst höhere Etage. Bei diesem Kippen wird ein Winkel α beschrieben, der sich nach Fig. 15 ausrechnen läßt zu

$$\operatorname{tg}\alpha = \sqrt{2}$$

$$\alpha = 51^0\ 44',1.$$

Anderseits ist AB gegen BD geneigt um den Winkel

$$90^0 + \beta,$$

wo wegen

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{1}{2}\cdot\sqrt{2}$$

$$\beta = 35^0\ 15',9.$$

Danach bleibt also nach dem Auflegen des Modells auf den Tisch, in Parallelprojektion gesehen, die wahre Atomentfernung

$$AB = d = 1{,}5414\cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

noch gegen die Tischfläche erhoben unter dem Winkel

$$< DAB = \alpha - \beta = 19^0\ 28',2.$$

Hieraus läßt sich die Projektion von AB auf die Ebene ADE berechnen:

$$\cos(\alpha - \beta) = \frac{AP}{d}$$

$$AP = p = 1{,}4532\cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Wir erhalten also für die Projektion des wahren Atomabstandes

$$d = 1{,}5414\cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

in der durch den Pfeil der Fig. 15 gekennzeichneten Blickrichtung, die zugleich die hexagonale Hauptachse des Moleküls repräsentiert, einen Wert, der zahlenmäßig genau übereinstimmt mit dem experimentell ermittelten Abstandswert der aromatischen C = C-Bindung und entnehmen daraus mit Sicherheit, daß dieser infolge der Schräglage der Ringnachbarn gegeneinander immer nur vorgetäuscht worden ist.

Da unser Diamantsechsring somit die sämtlichen experimentell feststehenden Abmessungen des Benzolringes aufweist, scheint kaum noch ein Zweifel daran möglich, daß er mit diesem identisch ist. Die alte Streitfrage, ob der Benzolring eben oder räumlich sei, wäre damit im letzten Sinne entschieden. Bekanntlich deuten auch spektroskopische sowie röntgenographische Befunde auf eine räumliche Ausbildung des Benzolmoleküls hin, worauf wohl zuerst Bragg[1]) aufmerksam gemacht hat. H. Mark[2]) ergänzte diesen nach der Pulvermethode gewonnenen Befund nach der Drehkristallmethode und kam zu dem Ergebnis, daß „eine Pseudohexagonalität angedeutet ist, die die Annahme nahe legt, daß im Gitter die Abweichung vom ebenen Sechseck zwar vorhanden, aber nicht besonders stark ist". Wir werden auf diese Arbeit bei der Substitutionsfrage zurückkommen. Neuerdings ist hierzu noch insofern eine weitere wichtige Tatsache hinzugetreten, als J. W. Williams[1]) für die Dielektrizitätskonstante von 1 — 3 — 5 — Trinitrobenzol einen Wert erhalten hat, der gar keine andere Deutung zuläßt als „eine räumliche Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolkern, bei der die Kohlenstoffatome abwechselnd in zwei Ebenen übereinander liegen würden". Auf Grund von rein chemischen Befunden an kristallinisch-flüssigen Substanzen endlich kommt D. Vorländer[2]) gleichfalls zu dem Resultat, daß eine plane, scheibchenartige Gestalt des Benzols, in der die sechs Valenzrichtungen mit den sechs Kohlenstoffatomen des Ringes ungefähr in eine einzige Ebene fallen, die wahrscheinlichste sei. All diesen einwandfreien Ergebnissen gegenüber kann es keine Rolle spielen, wenn sie sich im Widerspruch befinden zu den theoretischen Schlußfolgerungen, die Pauling[3]) auf Grund der Elektronenbahnen und der Valenz aus der Bohrschen Theorie gezogen hat.

Unsere Fig. 15 gestattet uns auch noch, die „Dicke" BP des Benzolringes auszurechnen, d. h. den Abstand der ein gleichseitiges Dreieck einschließenden Ebene CBF von der dazu parallelen Dreiecksfläche ADE:

$$\sin(\alpha - \beta) = \frac{BP}{d}$$

$$BP = 0{,}5138\cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die Abweichung vom ebenen Sechseck ist somit in der Tat nur geringfügig, aber sie ist eben doch vorhanden.

Wenn wir die bisher aufgestellten Benzolformeln zurückschauend betrachten[4]), so müssen wir zugeben, daß eigentlich die älteste von Kekulé (1865) die beste war insofern, als sie Kohlenstoffatome enthält, die nur drei Valenzen betätigen. Der scheinbare Verstoß gegen die sonst wohl gegründete Theorie der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs erklärt sich jetzt daraus, daß von den tatsächlich durchweg vorhandenen vier Valenzen an jedem Ringglied immer eine infolge der Stellung zu den Nachbaratomen unterdrückt wird. Daß sie aber trotzdem da ist, zeigt die Additionsfähigkeit zum Hexahydrobenzol. Die Notwendigkeit der Annahme von fließenden

[1]) W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **34**, 33 (1922); Bragg and Bragg, X-Rays and Crystal Structure, 4th Edition, London 1924.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**, 1826 (1924).

[1]) Physikal. Ztschr. **29**, 174 (1928).

[2]) Ztschr. physikal. Chem. **105**, 211 (1923).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1132 (1926).

[4]) W. Marckwald, Die Benzoltheorie, Stuttgart 1897. H. Pauly, Über den derzeitigen Stand des Benzolproblems. Journ. prakt. Chem. **98**, 106 (1918).

Digitized by Google

Doppelbindungen („Oszillationsformel") entfällt damit vollkommen.

Bekanntlich vermögen die röntgenometrischen Ausmessungen keinerlei Aufschluß zu vermitteln über die Stellung der Wasserstoffatome. Unser Modell gibt uns auch hierüber Auskunft. Hier wartet unser eine große Überraschung: die sechs Wasserstoffatome sitzen genau in den Ecken eines regulären Oktaeders mit der Kantenlänge

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5171 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

und zwar verlaufen ihre Achsen sämtlich parallel einer der drei Hauptachsen des Oktaeders.

Wegen der Zahl seiner Ecken hat man schon frühzeitig beim Benzol an dieses Polyeder gedacht, ist aber bezüglich der Isomerien in Schwierigkeiten geraten. Von diesen mißlungenen Versuchen unterscheidet sich unser in Fig. 16 dargestelltes Benzolwasserstoffschema ganz wesentlich. Einmal bezieht es sich auf die Stellung der Wasserstoffatome, nicht aber auf die der Kohlenstoffe. Sodann ist jedes Wasserstoffatom in ganz bestimmter Weise polar orientiert, wie durch die beigegebenen Pfeilrichtungen angedeutet wird. Danach sind einander räumlich vollkommen gleichwertig nur die Stellungen 1 und 4. Bei den übrigen einander diametral gegenüber liegenden Paaren 2, 5 und 3, 6 trifft dies nur bis zu einem gewissen Grade zu. Wenn wir noch einmal einen Blick auf unser Modell bzw. auf die dieses veranschaulichende Fig. 14 werfen, so fällt uns sofort auf, daß wir es im Benzolring mit zwei ganz verschieden gebundenen Kohlenstoffarten zu tun haben, mit Bezug auf die Nachbarschaft eigentlich in gewissem Sinne sogar mit drei Sorten. Dieses Ergebnis paßt ausgezeichnet zu dem röntgenographischen Befund von H. Mark[1]); nur die Deutung, die er gibt, ist unzutreffend. Wir verstehen jetzt vollkommen, warum im monosubstituierten Benzolring (z. B. der Benzoesäure) bei Eintreten des Substituenten am Kohlenstoffatom 1 die Paare 2,6 bzw. 3,5 einander gleichwertig sind, nicht aber die Atome 2,5 bzw. 3,6. Unser Modell stimmt ferner ganz vorzüglich zu den Ergebnissen von D. Vorländer[2]), wonach aus der Sonderstellung, die den Parasubstituenten bei der Bildung der flüssigen Kristalle zukommt, darauf geschlossen wird, daß die Valenzrichtungen bei diesen in eine Linie fallen und nicht winkelförmig gegeneinander

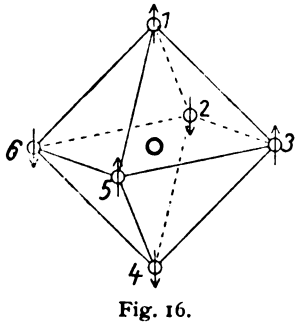


Fig. 16.

geneigt sind. Auch die Tatsache, daß p-Xylol und p-Dinitrobenzol dipolfrei sind und demzufolge symmetrische Moleküle besitzen müssen[1]), paßt zu unserem Modell. Beim Vergleichen der von demselben Forscher für die drei Dinitrobenzole erhaltenen Maßzahlen für die Dipolmomente kommen wir zu dem Ergebnis, daß in allen Metaverbindungen nur die Substitutionsstellen 2,6 bzw. 3,5 besetzt sind, nicht aber 1,3 oder 2,4. Endlich dürfte bei Orthosubstitutionsprodukten lediglich ein Ersatz der Wasserstoffe 2,3 bzw. 5,6 in Frage kommen. Die Richtigkeit dieser Vorstellungen wird gestützt durch die später zu besprechenden Pyridin- und Pyranderivate. Die Fortsetzung der Williamsschen Messungen zur Dipoltheorie von P. Debye[2]) wird zweifellos neues experimentelles Material zu diesen Anschauungen beibringen und sogar an Hand der Modelle eine quantitative Auswertung ermöglichen. Bei den Monosubstitutionsprodukten wird vermutlich aus Symmetriegründen immer nur Substitution in 1 bzw. 4 erfolgen. Ähnliche Erwägungen gelten für die übrigen Substitutionsfälle, von denen Williams mit Recht die symmetrischen Trisubstitutionsprodukte in einer weiteren Veröffentlichung[3]) als besonders wichtig für die Lösung der Strukturfrage des Benzols hervorhebt. Daß das Benzol selber in dieser Arbeit als von nichtpolarer Natur hingestellt wird, findet in unserem Modell voll und ganz seine Erklärung.

Der S. 784 erwähnte Kippwinkel α ist natürlich mit dem Oktaederwinkel identisch und stimmt tatsächlich zahlenmäßig mit ihm genau überein. Nachdem von der Dicke des Benzolringes gesprochen worden ist, interessiert vielleicht noch die Dicke des Benzolwasserstoffoktaeders, d. h. der Abstand von zwei parallelen Gegenflächen desselben:

$$\text{BP} + 2 \cdot \left(x \cdot \sqrt{3} + \frac{x}{2} \cdot \sqrt{3} \right)$$

$$= \text{BP} + 3x \cdot \sqrt{3} = 2{,}0552 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Viel bequemer noch lesen wir in Übereinstimmung hiermit diese Größe direkt am Modell ab zu

$$4x \cdot \sqrt{3} = 2{,}0552 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

und erfahren dabei gleichzeitig etwas, was das Modell ebenfalls ohne weiteres ergeben hätte: daß nämlich die damit nicht zu verwechselnde Dicke des Benzolringes selber gar nichts anderes ist als die Körperdiagonale eines unserer Würfelchen:

$$\text{BP} = x \cdot \sqrt{3} = 0{,}5138 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Ich möchte nicht unterlassen, bereits in diesem Zusammenhange auf die weitgehende Übereinstimmung gerade dieser Zahl mit dem Radius

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **57**, 1820 (1924).
[2]) Ztschr. physikal. Chem. **105**, 211 (1923).

[1]) J. W. Williams, l. c.
[2]) Handb. d. Radiolog. **6**, 597 (1925).
[3]) Physikal. Ztschr. **29**, 683 (1928).

Digitized by Google

der innersten stationären Elektronenbahn beim Bohrschen Wasserstoffmodell

$$r = 0{,}532 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

hinzuweisen sowie ferner darauf, daß der atomare Wasserstoff die Masse 1,00778 besitzt, dem im Atomverbande sitzenden Proton dagegen nur die Masse 1,00000 zukommt. Hieran werden sich später wichtige Folgerungen schließen.

Dem Graphit ist übrigens vorhin zu Unrecht die Beziehung zum Benzolring abgesprochen worden, denn der vom Diamantgitter sich herleitende Sechsring steckt mit genau den gleichen Dimensionen auch in ihm. Dafür spricht einmal seine Elementarzellenkonstante

$$a = 2{,}48 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

die nach der herkömmlichen Deutung direkt identisch sein muß mit der Größe

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5171 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

die uns schon wiederholt begegnet ist. Auch die andere Konstante

$$c = 6{,}78 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

läßt sich aus unserem Modell errechnen. Wegen zeichnerischer Schwierigkeiten kann leider hier die ausführliche Herleitung an Hand von Figuren, die doch nicht übersichtlich genug wären, nicht gegeben werden. So begnüge ich mich denn mit Angabe des Resultats:

$c = 9x \cdot \sqrt{3}$ (für das echte Diamantgitter) $+ 4x \cdot \sqrt{3}$ („Zerrungsgröße") $= 13x \cdot \sqrt{3} = 6{,}6793 \cdot 10^{-8}$ cm. Der minimale Unterschied gegen das tatsächliche Messungsergebnis erklärt sich wohl aus Temperatureinflüssen sowie vor allem aus der bisherigen Vernachlässigung der in Wirklichkeit ja vorhandenen räumlichen Dicke der Sechsringkombination.

Die früher immer angenommene „Bienenwabenstruktur" des Graphits findet ihre weitgehende Bestätigung. Der Aufbau aus einzelnen Ebenen, die mit lückenlos aneinander gereihten Sechsringen genau so dicht besetzt sind wie beim Diamanten, im Gegensatz zu diesem aber immer abwechseln mit einem größeren Zwischenraum

$$4 \cdot x \cdot \sqrt{3},$$

erklärt die leichte Spaltbarkeit des Graphits nach der Basis. Die von J. D. Bernal[1]) vorgeschlagene „Verbesserung" der Graphitstruktur trifft nicht das Richtige. Dagegen ist die Vorstellung, die man sich wohl zur Veranschaulichung gemacht hat, das Graphitgitter sei nämlich gewissermaßen ein stark längs verzerrtes Diamantgitter[2]), durchaus zutreffend. Die Größe dieser Streckung zwischen je zwei einander im großen und ganzen parallelen Netzebenen beträgt genau

$$4x \cdot \sqrt{3}$$

und ist begründet in einer anderen Bindungsart, als sie uns beim Äthan begegnet ist. Aber auch sie fällt unter das Schema der Fig. 1 unter vollkommener Wahrung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs. Es ist nämlich gleichsam nur ein leer bleibender Heliumwürfel beiderseits jeder Ringebene eingeschaltet. Gerade darin aber bestätigt sich die allgemeine, unseren Betrachtungen zugrunde liegende Gesetzmäßigkeit. Genauere Ausführungen hierüber sollen im Zusammenhang mit der Erörterung der Beziehungen zwischen den einzelnen Kristallsystemen folgen. Es ist z. B. sehr interessant, den Ursachen davon nachzugehen, weshalb der Kohlenstoff im Diamanten ein regulär-kubisches Gitter besetzt, im Graphit ein hexagonales, im Benzol ein rhombisches und im Naphtalin ein monoklines.

Fig. 17 läßt die gegenseitige Zuordnung der 10 im Naphtalin miteinander gekoppelten Kohlen-

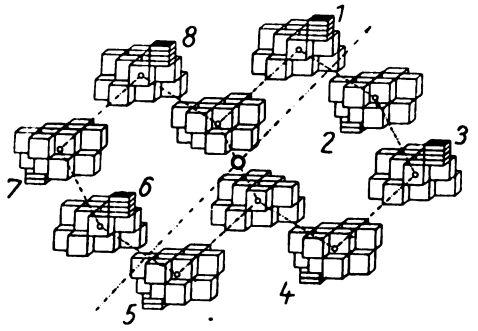


Fig. 17.

stoffatome in der bisherigen Darstellungsweise erkennen, d. h. die acht Wasserstoffe sind schraffiert und überdies wie herkömmlich numeriert, die Schwerpunkte der Ringkohlenstoffe sind strichpunktiert miteinander verbunden, und endlich ist die durch den Molekülschwerpunkt hindurchgehende ursprünglich hexagonale (hier dagegen wieder zweizählig werdende) Hauptachse strich-doppeltpunktiert eingetragen. Die den beiden Einzelringen gemeinsamen Kohlenstoffe haben dabei unter voller Wahrung ihrer schon im Benzolring aufgetretenen Wertigkeit auch ihre letzte Wasserstoffwertigkeit eingebüßt. Genau wie beim Benzol sind jedoch alle Kohlenstoffe auch beim Naphtalin in Wahrheit vierwertig, wie sich u. a. auch in der Hydrierungsfähigkeit zum Decahydronaphtalin (Decalin) zeigt. Mit unserem Modell stehen die vier von Hückel dargestellten Decahydro-β-Naphtole (Decalole) in vollem Einklang. Die von P. Karrer[1]) dafür angegebene sterische Erklärung ist jedoch unzutreffend, da das Modell das Auftreten von Cis- und Transformen an den beiden Bindekohlenstoffen nicht erlaubt. Statt dessen enthält es andere räumliche Möglichkeiten, die in diesem Falle im Spiele sind. Der 1,8-Peristellung kann beim Naphtalin insofern nur eine sehr entfernte Ähnlichkeit mit der Orthostellung

[1]) Proceedings **106**, 749 (1924).

[2]) F. Rinne, Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle, 2. und 3. Aufl.. Berlin 1922, S. 66.

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1928.

Digitized by Google

im Benzolring zugesprochen werden, als beim Naphtalin die beiden Perisubstituenten auf die gleiche Seite der Molekülfläche zu liegen kommen, während beim Benzol der Orthoersatz verschiedene Seiten des Moleküls einnimmt. Dieser starke Unterschied kommt auch in den Kristallformen zum Ausdruck. Die in beiden Fällen mögliche Anhydridbildung beruht auf etwas verschiedenen räumlichen Bedingungen. Fig. 18 veranschaulicht noch einmal

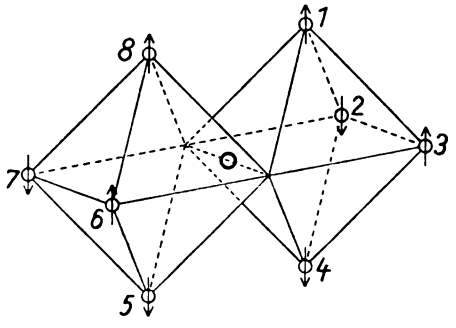


Fig. 18.

besonders die Wasserstoffstandorte sowie die Polarität der Atome für das Naphtalin.

Noch auf eine bemerkenswerte Zahlenübereinstimmung sei in diesem Zusammenhange aufmerksam gemacht. Während P. Groth[1]) für den monoklinen Neigungswinkel des Naphtalins den Wert

$$\beta = 122^0\ 49'$$

angibt, findet W. L. Bragg[2]) für den Winkel der Elementarzelle

$$\beta = 125^0\ 0',$$

und aus unserem „Kippwinkel" ergibt sich

$$\beta = 125^0\ 15',\ 9.$$

Für das Zusammentreten von noch mehr Benzolringen zum Anthracen, Phenanthren usw. ergibt sich nicht viel Neues. Die synthetischen Darstellungsmöglichkeiten des Anthracens beweisen mit aller Deutlichkeit das früher über die Orthostellung beim Benzol Gesagte. Die 9—10-Brückenbindung hat völlig auszuscheiden. Die besonderen Eigenschaften gerade der Wasserstoffatome 9 und 10 beruhen lediglich auf deren eigenartiger Mittelstellung und stehen in vollem Einklang mit den Ansichten, die der Verfasser über den Bau der höheren Atome im periodischen System der Elemente bereits mehrfach im Selbstverlage veröffentlicht hat und die weiter ausgebaut werden sollen. Figur 19 zeigt die Wasserstoffkonstellation für das Anthracen mitsamt ihren Polaritätseinrichtungen.

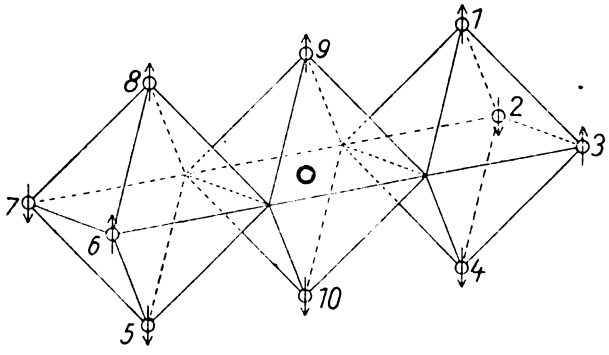


Fig. 19.

Figur 20 endlich stellt zwei übereinander gesetzte Benzolringe bzw. genauer gesprochen deren Wasserstoffanordnungen dar. Wenn wir zunächst einmal von den Bezifferungen absehen, so fällt uns bei dem langgestreckten Molekül eine Unsymmetrie in den Polaritäten auf, während doch das Diphenyl dipolfrei ist[1]). Dementsprechend ist die Ziffernfolge so gewählt, daß das obenstehende Atom um 180° herumgedreht gedacht ist. Damit wird die Streitfrage, ob die beiden Benzolringe im Diphenyl gestreckt oder gefaltet und übereinandergelegt seien[2]), in völlig zufriedenstellender Weise entschieden und die seinerzeit von Kaufler[3]) aufgestellte Formel glücklich ergänzt. Es wird verständlich gemacht, warum einerseits bei manchen Derivaten (wie z. B. 4—4'-Dinitrodiphenyl und 4—4'-Dichlorodiphenyl) die beiden Ringe gestreckt erscheinen und warum doch bei anderen (nicht in 4, 4' erfolgenden) Substitutionen ein davon abweichendes Schema vorzuwalten scheint. Unser Modell vereinigt beide Auffassungen in sich und widerlegt damit Punkt 3 der Ergebnisse von J. W. Williams[4]), wonach „es nicht möglich sein soll, die Struktur des Diphenyls und seiner Derivate durch eine einfache räumliche Anordnung darzustellen". Nebenbei bemerkt, ist natürlich auch Punkt 2 dieser Resultate nicht richtig, der besagt, daß „aller Wahrscheinlichkeit nach für Benzol eine Strukturformel, in der alle Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, die einzig mögliche sei".

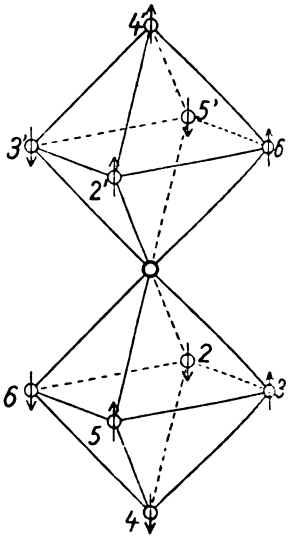


Fig. 20.

In der Zeichnung kommt leider wegen der fehlenden Kohlenstoffe nicht entfernt so gut wie im räumlichen Modell zum Ausdruck, daß die gegen-

[1]) Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München 1921, S. 146.

[1]) J. W. Williams, Phys. Ztschr. **29**, 683 (1928).

[2]) Adkins, Steinbring und Pickering, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1917 (1924); J. W. Williams, l. c.

[3]) Ann. Chem. **351**, 151 (1906); Berl. Ber. **40**, 3250 (1907).

[4]) l. c.

Digitized by Google

seitige Stellung der Wasserstoffe 2,2', 6,6' zueinander sterisch völlig verschieden ist von der der Atome 3,3', 5,5'. Von der Seite gesehen, sieht nämlich das Molekül im großen und ganzen wie ein Komma aus mit den beiden erwähnten Kombinationen auf der konvexen bzw. der konkaven Seite. Bei den Substitutionsprodukten könnte hier das Problem der sterischen Hinderung unter Umständen eine Rolle spielen.

Es bestätigt sich modellmäßig ausgezeichnet die von D. Vorländer[1]) schon frühzeitig hervorgehobene Tatsache, daß die Verkettung der Benzolkerne zu Diphenylderivaten die Tendenz zur Bildung kristallinisch-flüssiger Substanzen stark fördert. Auch die andere von ihm aufgefundene Erscheinung, daß die kristallinisch-flüssigen Äußerungen bei Zwischenschaltung eines einzelnen C-Atoms verschwinden, jedoch bei Hinzufügung eines weiteren wiederkehren, findet ihre modellmäßige Aufklärung.

Zum Schlusse sei nochmals hervorgehoben, daß sich die qualitativen und quantitativen Betrachtungen des Verfassers keineswegs auf die Kohlenstoffchemie allein beschränken, sondern die gesamte Atomwelt bis zum Uran hinauf umfassen. Die nächste ebenso exakt zahlenmäßig belegte und darum hoffentlich nicht mehr als inhaltsarm und zwecklos bewertete[1]) Veröffentlichung soll den Sauerstoff sowie den Stickstoff betreffen. Dabei wird sich u. a. herausstellen, daß auch im Pentaerythrit das Kohlenstoffatom absolut keine Ausnahme von der Regel bildet und daß also die von K. Weißenberg[2]) gegebene Erklärung nicht zutrifft. Obwohl es als sicher feststeht, daß im kristallisierten Pentaerythrit die Eigensymmetrie des Zentralkohlenstoffatoms eine pyramidale und keine tetraedrische ist[3]), wird sich doch und nicht zum wenigsten gerade dadurch die van't Hoffsche Theorie und die von ihr geforderte Tetraedersymmetrie des allseitig gleichmäßig substituierten Methankohlenstoffatoms fester gegründet denn je erweisen.

[1]) Ztschr. phys. Chem. **105**, 211 (1923).

[1]) F. Paneth, Ztschr. angew. Chem. **42**, 208 (1929).
[2]) Naturwiss. **15**, 662 (1927).
[3]) Ztschr. Phys. **17**, 301 (1923); Ztsch. Krist. **62**, 13 und 52 (1925); **63**, 221 (1926); **65**, 499 (1927).

(Eingegangen am 5. Juli 1929.)

ÜBER ELEKTROSTENOLYSE UND ELEKTROLYTISCHE PROZESSE AN MEMBRANEN.

Von *Karl Söllner.*

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit über das sogenannte „elektrocapillare Becquerelphänomen"[1]) erschien es angebracht, auch die Elektrostenolyse und einige mindestens äußerlich mit ihr verwandte Erscheinungen neuerlich zu untersuchen.

§ 1. Gegenstand der Untersuchung und kurze Literaturübersicht.

Als Elektrostenolyse bezeichnet F. Braun[2]) folgende Erscheinung: Schickt man durch eine von Sprüngen durchsetzte Glasplatte, die beiderseits von einer geeigneten Schwermetallsalzlösung bespült wird, einen elektrischen Strom, so scheidet sich bei Anwendung hinreichender Spannung in den Sprüngen Metall ab. Die nötigen Spannungen sind beträchtlich, stets mehr als 20 Volt, und dürfen nicht unterschritten werden, soll nicht die ganze Erscheinung ausbleiben.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit diesen Versuchen Brauns hat der folgende, von Ostwald[3]) angegebene Versuch: Schickt man durch das System:

Anode | $CuSO_4$ aqu. | K_4FeCN_6 aqu. | $CuSO_4$ aqu. | Kathode

einen elektrischen Strom, so scheidet sich an der Niederschlagsmembran metallisches Kupfer ab. In diesem Falle beträgt die zum Erreichen der Kupferabscheidung notwendige Spannung aber im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen nur wenige Volt, es genügt ein einziger Akkumulator als Stromquelle.

Die Erklärung, die Braun für seine Versuche zu geben versucht hat, in die Sprache der neueren Elektrochemie zu übersetzen, ist nicht leicht möglich, jedenfalls sieht er ein wesentliches Moment in den hohen Potentialgefällen und Stromdichten an den kritischen Stellen.

Ostwald sagt zur Erklärung seines Versuches: „Die Ionen mußten durch die halbdurchlässige Wand ihre elektrische Ladung abgeben und sich ausscheiden .... die halbdurchlässige Wand wirkt wie eine metallische Elektrode." Einen direkten Beweis für den metallischen Charakter der Leitfähigkeit des gebildeten Ferrocyankupfers hat er nicht erbracht, weshalb z. B. Tammann[1]) Ostwalds Erklärung bezweifelt hat, ohne jedoch an ihre Stelle etwas Besseres zu setzen.

Es galt nun hinreichendes experimentelles Material zusammenzutragen. — Schon eine eingehende Durchsicht der Literatur förderte eine ganze Anzahl einschlägiger Angaben zutage, die kurz mitgeteilt werden sollen.

Grotthuss[2]), der Stenolyse wohl zuerst beobachtet hat, sah Silberabscheidung beim Stromdurchgang durch ein von Silbernitratlösung bespültes gesprungenes Glas.

[1]) Freundlich, H., und K. Söllner, Ztschr. physikal. Chem. **138**, 349 (1928).
[2]) Braun, F., Ann. d. Physik (Wied.) **42**, 450 (1891); **44**, 473 (1891).
[3]) Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **6**, 71 (1890).

[1]) Tammann, G., Gött. Nachrichten 1891, S. 112.
[2]) Grotthuss, Ann. d. Physik (Gilbert) **61**, 65 (1819).

Digitized by Google

Von Daniell und Miller[1]) sowie Connell[2]) stammen die folgenden Versuche, bei denen Metallabscheidung an Membranen, die sich an der Grenze der zwei Flüssigkeiten befanden, wahrgenommen wurde. $PdCl_2$ | KOH; $FeSO_4$ | KOH (bei diesem Versuch wird die gebildete Niederschlagschichte beim Stromdurchgang erst dunkelgefärbt, dann erscheinen feine Flitterchen metallischen Eisens); $HgNO_3$ | KOH; $CuSO_4$ | KOH; $AgNO_3$ | KOH; $Pb(NO_3)_2$ | KOH. Die angewendeten Spannungen scheinen nicht hoch gewesen zu sein, auch sind diese Versuche alle schon bei Anwendung von geringen Spannungen reproduzierbar, wie noch weiter unten erwähnt werden wird. Eine Erklärung ihrer Versuche geben die ebengenannten Autoren nicht.

An weiteren Versuchen, die schon bei Anwendung geringer Spannungen regelmäßig reproduzierbar sind, liegen vor: J. Brown[3]); Tammann[4]) $CuSO_4$ | $K_4Fe(CN)_6$; Oberbeck[5]) und Springmann[6]) erzielten Metallabscheidung bei Verwendung einer angelegten Gesamtspannung von etwa 8 Volt in den folgenden Systemen: $CuSO_4$ | $K_4Fe(CN)_6$; $CuSO_4$ | $K_3Fe(CN)_6$; Metallabscheidung und H_2-Entwicklung bei: $Pb(NO_3)_2$ | $CuSO_4$; $Pb(NO_3)_2$ | $ZnSO_4$; ebenso bei Verwendung von Bleiacetat statt des Nitrates. Hingegen wurde keine Metallabscheidung erzielt bei den Systemen: $ZnSO_4$ | $K_4Fe(CN)_6$; $ZnSO_4$ | $K_3Fe(CN)_6$; $CuSO_4$ | Na_2CO_3; $AgNO_3$ | $CuCl_2$; $AgNO_3$ | $ZnCl_2$; $AgNO_3$ | KJ; $AgNO_3$ | KBr; $AgNO_3$ | KCl. In diesen Fällen wurde bloß eine Polarisation erhalten, die übrigens stets geringer und namentlich weniger andauernd war als in den zuerst genannten. Im allgemeinen war der Polarisationsstrom entgegengesetzt dem Primärstrom, außer im Falle Silbernitrat—Alkalihalogenid, wo er diesem gleichgerichtet war. Auf eine eindeutige Erklärung ihrer Versuche verzichteten Oberbeck und Springmann, da sie die gebildeten Niederschläge einerseits nicht gerne als metallische Leiter ansehen mochten, andererseits aber auch nicht als Schichten, die, ähnlich wie ein Isolator, unter Funkenbildung durchschlagen werden. Derartiges nämlich konnten sie bei der von ihnen verwendeten niedrigen Spannung niemals beobachten.

Eine umsichtige Untersuchung rührt von B. Moritz[7]) her.

Über einige Versuche mit hoher Spannung berichten Arons[8]), Bethe und Toropoff[9]), H. N. Holmes[10]), V. Kofman[11]), ohne jedoch etwas wesentlich Neues zu bringen.

Auf die Versuche von Bethe und Toropoff, die so angesehen wurden, als ob sie mit niedrigen Spannungen ausgeführt worden wären, und die man als starke Stütze für die gleich zu besprechende Theorie von A. Coehn[12]) angesehen hat, muß weiter unten noch ausführlich zurückgekommen werden.

[1]) Daniel und Miller, Philos. Trans. (1) 209 (1840); (1) 18 (1844); Ann. d. Physik (Poggendorff) Ergänzungsband **1**, 580 (1842).

[2]) Connell, Phil. Mag. (3) **18**, 241 (1841); **18**, 353 (1841); Ann. d. Physik (Poggendorff) Ergänzungsband **1**, 590 (1842).

[3]) Brown, J., Phil. Mag. (5) **33**, 82 (1892).

[4]) Tammann, G., loc. cit.

[5]) Oberbeck, Ann. d. Physik (Wied.) **42**, 193 (1891).

[6]) Springmann, Ann. d. Physik (Wied.) **51**, 140 (1894).

[7]) Moritz, B., Ztschr. physikal. Chem. **33**, 513 (1900).

[8]) Arons, Ann. d. Physik (Wied.) **57**, 201 (1896).

[9]) Bethe und Toropoff, Ztschr. physikal. Chem. **88**, 686 (1914).

[10]) Holmes, H. N., Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 784 (1914).

[11]) Cofman, V., Journ. physic. Chemistry **29**, 1289 (1925).

[12]) Coehn, A., Ztschr. physikal. Chem. **25**, 651 (1898); Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 501 (1898).

§ 2. Die Coehnsche Theorie der Elektrostenolyse.

Nachdem nun das in der Literatur auffindbare experimentelle Material kurz angegeben ist und auch die älteren, nicht zur Anerkennung gelangten Erklärungsversuche erwähnt wurden, soll auf die heute meist[1]), wenn auch nicht ohne einen gewissen Zweifel, angenommene Theorie der Stenolyse von A. Coehn[2]) eingegangen werden.

„Bei Berührung der heterogenen Substanzen bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, deren einer Teil in den festen, deren anderer Teil in den flüssigen Stoff fällt. ... Solange die beiden Teile der Doppelschicht in der durch den Spalt gebildeten Kapillare aneinander ruhen, können sie nach außen hin keine Wirkung ausüben. Erfolgt aber bei genügend hoher Potentialdifferenz der eingeführten Elektroden eine minimale Verschiebung des flüssigen — positiven — Teiles aus der Kapillare, so können die elektrostatischen Lagerungen auf die vorhandenen Ionen nicht mehr ohne Wirkung sein. Befände sich ein Metallsalz, etwa Kupfersulfat, in Lösung, so würden die $Cu^{\cdot}$ von der Glaswand angezogen, die SO_4' abgestoßen werden. Es ist aber klar, daß dies zu einer sichtbaren Abscheidung von Kupfer nicht führen kann. Die den Ionen anhaftenden Elektrizitätsmengen sind so beträchtlich, daß die durch Reibung erzeugten geringen Mengen freier Elektrizität nicht ausreichen, eine solche Zahl von Ionen zu neutralisieren, welche eine wahrnehmbare Menge von Kupfermolekülen zu bilden vermögen. Ferner wird die Abscheidung irgend beträchtlicher Mengen von metallischem Kupfer dadurch verhindert, daß dazu die Neutralisation der SO_4-Ionen erforderlich ist. Diese aber kann nur erfolgen an der entsprechenden positiven elektrostatischen Ladung des Wassers, indem sich etwa Schwefelsäure bildet und neutraler Sauerstoff gelöst bleibt. Wir werden von beiden Vorgängen nichts wahrnehmen können. Die konsequente Anwendung aber unserer Anschauungen von dem Vorhandensein freier Ionen einerseits und einer elektrostatischen Doppelschicht, deren Teile zur Trennung gelangen, andererseits führt zu dem Schlusse, daß beide Vorgänge, wenn auch in minimaler Menge, stattfinden müssen."

Wählt man also solche Versuchsbedingungen, daß der, wenn auch ungeheuer kleine, auf die beschriebene Art gebildete Mittelleiter weiter wachsen kann, so tritt Metallabscheidung in sichtbarem Maße auf. Bedingung ist, „daß der Kathodenzunahme keine oder nur eine geringere Anodenabnahme gegenüberstehen müsse. Das trifft aber zu:

[1]) Z. B.: Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 369 (1922).

[2]) loc. cit.

Digitized by Google

a) Wenn das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift,

b) Im Falle der Bildung unlöslicher Verbindungen, insbesondere Superoxyden an der Anode,

c) Bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann."

Die zuletzt angeführten Bedingungen stehen aber in keinem Zusammenhang mit dem Kern der Coehnschen Theorie: der Erklärung der Bildung der allerersten metallischen Partikelchen aus der Annahme der Zerreißung der Helmholtzschen Doppelschichten und der darauffolgenden Wirkung „elektrostatischer" Ladungen auf Ionen. Die genannten Bedingungen präzisieren nur die Möglichkeit, daß ein metallischer Mittelleiter, der als vorhanden vorausgesetzt wird, weiterwachsen kann, ganz unabhängig davon, auf welche Weise er gebildet sein mag. Die Richtigkeit dieser Bedingungen kann daher weder für noch gegen die Coehnsche Theorie angeführt werden.

Gegen Coehns Theorie erheben sich eine Reihe schwerer Bedenken.

Man kann sich zunächst auf den Standpunkt stellen, daß es sich bei der genannten Verschiebung von Ionen um eine Verschiebung der in der beweglichen Flüssigkeitsschicht befindlichen Ionen gegen jene handelt, die sich in der an der festen Wand haftenden Flüssigkeitsschicht befinden; man hätte es demnach mit der Zerreißung einer Doppelschicht der Art zu tun, wie sie bei Untersuchungen über das „elektrokinetische" (ζ-) Potential stets angenommen wird. Aber das Auftreten der Stenolyse auch in sehr konzentrierten Lösungen spricht wohl von vornherein schon sehr stark gegen eine Erklärung, die auf der Annahme der Wirksamkeit dieser elektrischen Doppelschicht beruht. Das ζ-Potential ist ja bei höheren Elektrolytkonzentrationen äußerst gering, häufig gar nicht nachweisbar. Das Gelingen der Versuche ist aber in weitestem Maße von der Konzentration der verwendeten Lösung unabhängig; sie gelingen ebenso leicht und sicher wie beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen, auch in den Fällen, wo eine sehr weitgehende Entladung längst zu erwarten ist, also auch bei der Verwendung konzentrierter Lösungen mehrwertiger Ionen. Ja, Stenolyse tritt, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, ebenso leicht wie sonst ein, wenn die Wände des Glassprunges durch geeignete Ionen umgeladen sind, nach Coehns Theorie also jene Ionen, die im entladenen Zustande später den metallischen Mittelleiter bilden sollen, von der Wand als gleich geladen jedenfalls eher abgestoßen werden müßten.

Gibt man aber die Auffassung auf, daß sich Flüssigkeit gegen Flüssigkeit verschiebt, und nimmt an, es zerreiße eine Doppelschicht, in der das Nernstsche ε-Potential seinen Sitz hat, d. h. also, es wird die Flüssigkeit, die sich unmittelbar an der festen Wand befindet, gegen diese fortbewegt, dann fallen die eben vorgebrachten Einwände gegen die Coehnsche Theorie fort, aber die nachfolgenden bleiben unverändert bestehen.

Man muß sich fragen: Wie kommt es zur Ausbildung „elektrostatischer Ladungen", die dann auf die Ionen der Lösung entladend wirken sollen? Offenbar sollen an der Wand haftende Anionen, denen die zunächst liegenden Kationen fortgerissen wurden, auf andere Kationen entladend wirken und so die Bildung eines metallischen Leiters veranlassen. Diese Vorstellung stößt auf die allerschwersten Bedenken. Denn daß freie Anionen auf Kationen entladend wirken könnten, steht doch im Widerspruch mit aller Erfahrung.

Wir möchten eher glauben, daß ein an der Wand haftendes Anion, dem das zunächstliegende Kation entzogen wird, ein anderes Kation in seine Wirkungssphäre zieht, es also einem anderen Anion fortnimmt, und daß sich dieser Vorgang bis an die Elektroden fortpflanzt, wo es zur Aufhebung des Spannungszustandes und zu elektrolytischer Abscheidung kommt. An einem derartigen Vorgang beteiligen sich auch die Ionen des Wassers, wodurch es beispielsweise zu Neutralitätsstörungen kommen kann. Derartige Neutralitätsstörungen in porösen Wänden hat schon Du Bois-Reymond[1]) beschrieben. Neuerdings haben Bethe und Toropoff[2]) diese Frage näher untersucht und Neutralitätsstörungen schon bei einer angelegten Gesamtspannung von nur 1 Volt erhalten. Wie leicht die Ionen des Wassers an derartigen Erscheinungen mitwirken, erhellt aus der schon Faraday bekannten Tatsache, daß sogar beim Stromdurchgang durch zwei übereinandergeschichtete, verschieden konzentrierte wäßrige Lösungen desselben Elektrolyten an der Trennungsfläche Neutralitätsstörungen zu bemerken sind. Völlig einwandfreie, sehr saubere Versuche mit Lösungen von Alkalihalogeniden hat beispielsweise Zahn[3]) (bei Kohlrausch) angestellt.

Hier muß wohl auch auf die Tatsache hingewiesen werden, daß man schon sehr hohe Strömungspotentiale beobachtet hat (10, aber auch 100 und noch mehr Volt), ohne daß dabei an den verwendeten Diaphragmen Elektrolyse eingetreten wäre, was bei Einführung metallischer Elektroden sofort eintrat[4]).

Wie schon Nernst und Riesenfeld[5]) gezeigt haben, läßt sich die folgende Betrachtung durchführen: Denken wir uns ein Medium, in dem die Überführungszahlen des Kations bzw. des Anions n_1 und $(1 - n_1)$ sind, grenzend an ein anderes,

[1]) Du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1859, S. 405.

[2]) Bethe, A., und Toropoff, loc. cit. und Ztschr. physikal. Chem. **89**, 597 (1915).

[3]) Zahn, Ann. d. Physik (Wied.) **48**, 606 (1893).

[4]) Vgl. z. B. Quincke, Ann. d. Physik (Poggendorff) **110**, 38 (1860).

[5]) Nernst und Riesenfeld, Ann. d. Physik (4) **8**, 600 (1902).

Digitized by Google

in dem, gleichgültig wodurch bedingt, die Überführungszahlen andere, und zwar n_2 bzw. $(1 - n_2)$ sind; schicken wir durch dieses System einen Strom, so werden an die eine Seite der Trennungsfläche der beiden Medien n_1 Kationen herangeführt und $(1 - n_1)$ Anionen entfernt, an der anderen Seite werden n_2 Kationen entfernt und $(1 - n_2)$ Anionen herangebracht; an der Trennungsfläche sind demnach vorhanden $(n_1 - n_2)$ Kationen und $(1 - n_2) - (1 - n_1) = n_1 - n_2$ Anionen. Aus dieser Überlegung ziehen Nernst und Riesenfeld folgenden Schluß. „Während ... an der Unstetigkeitsfläche, die durch die Berührung metallischer Elektroden und Elektrolyt gebildet wird, neben dem durch die Ionenwanderung bedingten Transport des Elektrolyten eine Abscheidung der Ionen (nach Faradays Gesetz) stattfindet, ist an der durch die Berührung zweier Lösungsmittel gebildeten Trennungsfläche lediglich ein Transport des Elektrolyten, keine Ionenabscheidung zu erwarten." Es treten also in der Umgebung einer derartigen Trennungsfläche bloß Konzentrationsänderungen auf, in einem durch die Überführungszahlen und die freie Diffusion bestimmten Maße. Es ist klar, daß bei einem System, in dem nicht nur zwei Ionenarten vorhanden sind, die gleiche Betrachtung auf alle anwesenden Ionenarten auszudehnen ist.

Die eben dargelegten Überlegungen gelten aber natürlich nicht nur für zwei aneinandergrenzende Lösungen verschiedener Konzentration oder mit verschiedenen Lösungsmitteln, sondern für jedes beliebige System, wenn nur die Annahme, auf der sie beruhen, zu Rechte besteht; sie gelten also auch für den Fall, daß die Überführungszahlen der Ionen durch eine sie adsorbierende Wand beeinflußt werden. Die an der Wand haftenden Ionen sind die am wenigsten beweglichen, die in der nächsten Schicht befindlichen sind schon weniger durch die Wand beeinflußt, und in einer gewissen Entfernung von ihr herrschen Verhältnisse wie in der freien Lösung. Man hat es also gewissermaßen mit einer ganzen Serie von Lösungsmitteln zu tun, deren Verhalten sich, mit wachsendem Abstande von der Wand, dem des Lösungsmittels in Masse immer mehr angleicht. — Die nach dem oben Gesagten zu erwartenden Konzentrationsänderungen und Neutralitätsstörungen werden also an den Enden eines Flüssigkeitsfadens, der eine stromdurchflossene Pore erfüllt, auftreten, und zwar in der unmittelbaren Nähe der Wand stärker als nächst der Achse des Flüssigkeitsfadens, aber es wird, ebenfalls dem oben Gesagten zufolge, niemals zu einer Abscheidung von Ionen kommen können. — Hier kann auch auf die Tatsache hingewiesen werden, daß man beim Stromdurchgang an Phasengrenzen in Fällen wie Silbernitratlösung | festes Silberjodid niemals eine Entladung von Ionen wahrgenommen hat.

Ein Versuch, die Coehnsche Theorie auf andere Art zu deuten, rührt von Nathansohn[1]) her. Nathansohn nimmt in Fortführung gewisser Gedankengänge von Lenard[2]) an, daß es zur Ausbildung besonderer elektrostatischer Ladungsträger kommen kann, und zwar sollen Molekülionen, etwa (hydratisiertes) H_2O^+ oder H_2O^-, gebildet werden.

Wenn man aber bedenkt, wie schwach elektroosmotische Flüssigkeitsströme zu sein pflegen, so kann man ihnen wohl kaum die Fähigkeit zuerkennen, derartige gewaltsame Prozesse zu bewirken, wie es Ionisationen zu sein pflegen. (Für Gase ist die Ionisationsspannung ja vielfach bekannt, für H_2O beträgt sie etwa 13 Volt[3]).

Gegen das Auftreten besonderer „elektrostatischer Ladungen" in Flüssigkeiten läßt sich aber ein sehr gewichtiger Grund anführen: die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Funkenentladungen[4]).

Denken wir uns eine Lösung „statisch" aufgeladen; nähern wir ihr jetzt etwa einen geerdeten Konduktor, so erfolgt Funkenentladung. Dabei entstehen an der Phasengrenze Gasraum | Lösung die Produkte der Elektrolyse in einer dem Faradayschen Gesetze entsprechenden Menge. Wäre die Lösung durch irgendwelche spezifische „statische" Elektrizitätsträger aufgeladen, etwa H_2O^+, so könnten bei der Entladung an der Grenze des Gasraumes gegen die Lösung Ionen nicht entladen werden, sondern nur die vorausgesetzten statischen Elektrizitätsträger; diese würden zu neutralen Molekülen (H_2O) entladen werden, das Faradaysche Gesetz würde nicht gelten[5]).

§ 3. Elektrolyse an Membranen keine einheitliche Erscheinung.

Es hat sich also gezeigt, daß die bisherige Erklärung der Braunschen Stenolyse nicht als befriedigend angesehen werden kann, und daß ebensowenig eine zureichende Erklärung für die Metallabscheidung an gewissen Membranen und Niederschlägen vorhanden ist; ja es erscheint noch fraglich, ob man es mit einem einheitlichen Phänomen zu tun hat, oder ob es sich um mehrere, nur äußerlich ähnliche Dinge handelt. Daher schien es angebracht, die angegebenen Tatsachen nachzuprüfen und soweit wie nötig neue aufzusuchen.

Schon einige orientierende Versuche zeigten, daß man es mit zwei ganz verschiedenen Gruppen von Erscheinungen zu tun hat: einerseits mit solchen, die nur bei Verwendung hoher Spannungen auftreten, in den günstigsten Fällen sind allermindestens etwa 20 Volt, meist aber viel mehr nötig; andererseits mit solchen, die schon mit einer wirksamen Potentialdifferenz von nur einigen wenigen Volt zu erzielen sind. Die erstgenannte Gruppe sind die Versuche nach dem Schema

$$AgNO_3 \text{ aqu.} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Glaswand mit}\\ \text{kapillarem Spalt}\end{matrix} \;\Big|\; AgNO_3 \text{ aqu.};$$

[1]) Nathansohn, A., Koll. Chem. Beihefte **11**, 261 (1919).

[2]) Lenard, S.-B. der Heidelberger Akad. d. Wiss. Abt. A, Nr. 27 bis 29 (1914).

[3]) Vgl. z. B. K. T. Compton und F. L. Mohler. Ionisierungs- und Anregungsspannungen, übersetzt von R. Suhrmann, Berlin 1925.

[4]) Vgl. Haber, F., Ztschr. Elektrochem. **20**, 485 (1914).

[5]) Anmerkung bei der Korrektur. Diese Überlegung findet sich schon bei W. Ostwald und W. Nernst, Ztschr. physikal. Chem. **8**, 120 (1889).

Digitized by Google

die andere Gruppe sind Versuche nach dem Schema

$$AgNO_3 \text{ aqu.} \mid \begin{matrix}\text{Niederschlag} \\ (AgOH)\end{matrix} \mid KOH \text{ aqu.}$$

Die Versuche der letztgenannten Art konnten leicht auf eine einfache Tatsache zurückgeführt werden: das Auftreten eines Niederschlages, der metallisch leitet. — Es soll hier eine Reihe von Fällen durchgesprochen werden.

§ 4. Die Metallabscheidung an gewissen Membranen und Niederschlägen unter Anwendung geringer Spannungen.

Daß im Falle $HgNO_3$ | KOH ein Niederschlag mit metallischer Leitfähigkeit auftritt, der unter geeigneten Bedingungen als metallischer Mittelleiter wirken muß, ist klar, tritt doch folgende Reaktion an der Trennungsfläche der Lösungen auf:

$$2\,HgNO_3 + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + Hg(OH)_2 + Hg\,.$$

Das so gebildete Quecksilber stellt in die Membran eingelagert einen Mittelleiter dar, an dem sich beim Stromdurchgang weiteres Hg abscheiden muß.

Eine zusammengehörige Gruppe stellen die folgenden Systeme dar: $AgNO_3$ | KOH; $CuSO_4$ | KOH; $Pb(NO_3)_2$ | KOH; $SnCl_2$ | KOH; $CdSO_4$ | KOH; $Bi(NO_3)_3$ | KOH; die Anionen der Schwermetallsalze können beliebig gewählt werden, ohne daß das Versuchsergebnis eine Änderung erfährt, ebenso kann die Lauge eine beliebige sein.

Bei allen eben genannten Versuchen, am wenigsten im Falle des Silbers, ist es vorteilhaft, den gebildeten Niederschlag einige Zeit vor dem Stromdurchgang stehen zu lassen. Ebenso ist es günstig, nicht zu verdünnte Lauge anzuwenden.

Das Charakteristische aller dieser Fälle ist das Auftreten von oxydischen bzw. hydroxydischen Niederschlägen. Nun zeigt aber eine Durchsicht der Literatur, daß die Metalloxyde scheinbar ausnahmslos sogenannte variable Leiter sind, also durch Elektronen leiten. Es ist hier nicht am Platze, auf Einzelheiten näher einzugehen, namentlich da die Handbücher darüber Aufschluß geben. Hier sei nur auf die zusammenfassende Darstellung von Koenigsberger in dem Graetzschen „Handbuch der Elektrizität" (Bd. III, S. 661 bis 694) hingewiesen. Über das uns hier speziell Interessierende sagt Koenigsberger, daß sowohl die metallische Absorption zeigenden Oxyde als auch die bei gewöhnlicher Temperatur durchsichtigen metallische Leitfähigkeit zeigen, und führt u. a. die folgenden Oxyde noch speziell an: CaO; MgO; BaO; SiO_2; PbO; Bi_2O_3; CuO; Cu_2O; TiO_2; Fe_2O_3; SnO_2; ZrO_2; Co_2O_3; und zahlreiche andere. Es kann hier vielleicht erwähnt werden, daß alle derartigen Verbindungen bei Temperaturen, bei denen Alkalihalogenide (also rein elektrolytisch leitende Körper) noch völlig farblos und durchsichtig sind, intensive Lichtemission zeigen, wie es auch die Regel von Maxwell verlangt.

Nach dem eben Gesagten liegt die Erklärung der oben angeführten Versuche auf der Hand: Es bildet sich ein metallischer Mittelleiter, an dem, falls an seinen Enden eine hinreichende Potentialdifferenz auftritt, Metallabscheidung stattfinden muß.

Da den genannten Niederschlägen membranbildende Eigenschaften nicht zukommen, so dauert es oft einige Zeit, bis sich die Niederschläge so weit verdichtet haben, daß auch bei Anwendung einer nur mäßigen Gesamtspannung von etwa 4 oder 6 Volt an den beiden Seiten des Niederschlages eine Potentialdifferenz von einigen (2 oder 3) Volt vorhanden ist, worauf alsbald Metallabscheidung eintritt.

In die eben besprochene Gruppe sind auch die Versuche von Oberbeck[1]) und Springmann[2]) über die Metallabscheidung in Systemen, wie $Pb(NO_3)_2$ | $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ | $ZnSO_4$ usw. einzureihen. Bleisalze neigen bekanntlich merklich zur Hydrolyse; es kommt also in der Membran neben der Fällung von $PbSO_4$ auch zur Abscheidung von Spuren eines oxydischen Niederschlages. Dieser verfärbt sich beim Stromdurchgang und geht von Weiß über Gelb in Rot über, offenbar unter Bildung von höheren Oxyden, worauf sich schließlich Pb bzw. PbO_2 an ihm abscheidet und auch heftige Gasentwicklung beginnt. Säuert man die Lösungen, wenn auch nur schwach, an, so kann sich der primäre metallische Leiter, ein Bleihydroxyd oder -oxyd, nicht bilden und Metallabscheidung tritt, auch bei Anwendung höherer Spannungen, nicht ein. Möglicherweise kann bei diesen Versuchen auch der Umstand mitwirken, daß an Membranen beim Stromdurchgang Neutralitätsstörungen auftreten können, die ihrerseits zur Bildung von oxydischen Niederschlägen beitragen können; doch soll über diesen Punkt, der hier nur von sekundärer Bedeutung ist, erst weiter unten näher gesprochen werden.

Für das System $CuSO_4$ | $K_4Fe(CN)_6$ hat J. Brown[3]) nachgewiesen, daß der gebildete Niederschlag, das braune Ferrocyankupfer, zwischen Kohleelektroden keine merkliche Polarisation zeigt, also wohl ein metallischer Leiter ist, was übrigens auch in guter Übereinstimmung mit den sonstigen Eigenschaften dieses Körpers steht. Daß Metallabscheidung auch im System $CuSO_4$ | $K_3Fe(CN)_6$ eintritt, erklärt sich wohl so, daß das gebildete Kupferferricyanid niemals frei von Ferrocyanid ist. (Namentlich als Folge intensiver Belichtung trat Cu-Abscheidung an Niederschlägen von Cupriferricyanid durch und über die ganze Membran hin ein. Durch Belichten verfärbt sich das Cupriferricyanid und geht nach den Angaben der Literatur in das braune Ferrocyanid über[4]).)

Das Nichtauftreten einer Metallabscheidung in gewissen obengenannten, von Oberbeck untersuchten Fällen sowie in ähnlichen ist auf das Fehlen der metallischen Leitfähigkeit des Niederschlages zurückzuführen. Die auftretenden Polarisationen sind nicht, wie Oberbeck meint, Wasserstoff- und Sauerstoffpolarisationen, übrigens wurde in diesen Fällen Gasabscheidung niemals beobachtet, sondern Konzentrationspolarisationen; auch erreichen die Polarisationsspannungen hier nur geringere Werte. In manchen Fällen, so bei $AgNO_3$ | Alkalihalogenid, ist der Polarisationsstrom dem Primärstrom gleichgerichtet, kann also von einer chemischen Polarisation nicht herrühren.

Weitere Fälle, in denen Metallabscheidung stattfindet, sind die Kombinationen vieler Schwermetallsalz-

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.
[4]) Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., V/1, S. 1347 (1909).

Digitized by Google

lösungen mit Alkalisulfiden und -seleniden, doch sind diese Fälle nicht streng hierher zu rechnen, da in diesen Fällen sogar spontane Metallabscheidung, das sogenannte „elektrocapillare" Becquerelphänomen, eintreten kann. (Siehe den nächsten Abschnitt.) Aber die Fälle, wo das Becquerelphänomen nicht eintritt, etwa bei der Kombination vieler Schwermetallsalzlösungen mit einer Lösung von H_2S (die durch geringe Zusätze eines indifferenten Elektrolyten besser leitend gemacht ist), sind streng hierher zu rechnen. An den gebildeten Schwermetallsulfiden scheidet sich beim Stromdurchgang Metall ab. Die Schwermetallsulfide leiten ja bekanntlich fast ausnahmslos durch Elektronen, können also als metallische Mittelleiter fungieren.

Es lag nahe, noch andere Niederschläge zu suchen, bei denen auf Grund ihrer optischen und sonstigen Eigenschaften auf metallische Leitfähigkeit gerechnet werden kann. Als ein solcher Fall erwies sich das Cuprirhodanid, ein bekanntlich schwarzer Körper, der erst langsam in das weiße Cuprosalz übergeht, an der Grenze der beiden Lösungen $CuSO_4$ | KCNS aber lange Zeit fast unverändert beständig ist. Schickt man durch ein System

$$\text{Kathode} \mid CuSO_4 \underset{\text{I}}{\mid} KCNS \underset{\text{II}}{\mid} CuSO_4 \mid \text{Anode}$$

einen Strom, es genügen 4 Volt angelegte Gesamtspannung, so scheidet sich an Membran II tatsächlich Kupfer ab. — Es scheint fast so, als ob es möglich wäre, mit einer derartigen Versuchsanordnung in bequemer Weise einiges über die Art des Leitvermögens von Niederschlägen festzustellen. —

Jene Versuche also, bei denen Metallabscheidung an Membranen schon bei geringer Spannung eintritt, haben eine einfache Erklärung durch die Tatsache gefunden, daß hier stets ein metallisch leitender Zwischenkörper, in den meisten untersuchten Fällen ein Schwermetalloxyd oder -sulfid, vorhanden ist.

§ 5. Die spontane elektrolytische Metallabscheidung, das „elektrocapillare Becquerelphänomen".

Vor kurzem haben H. Freundlich und K. Söllner[1]) eine Erklärung für das folgende, von A. C. Becquerel zuerst beschriebene Phänomen gegeben. Trennt man eine geeignete Schwermetallsalzlösung durch eine poröse Wand von einer Lösung, die mit den Metallionen einen schwerlöslichen Niederschlag gibt, so findet in gewissen Fällen eine spontane Abscheidung von Metall statt. — Es konnte nun gezeigt werden, daß dies dann eintritt, wenn

a) dem gebildeten Niederschlag metallisches Leitvermögen zukommt und

b) außerdem eine hinreichende EMK vorhanden ist.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so kommt es zur Bildung von lokalen Kreisströmen: Das eine Ende eines Niederschlagpartikelchens wirkt als Anode, das andere als Kathode und spontane elektrolytische Metallabscheidung findet statt.

Das Becquerelphänomen tritt namentlich beim Zusammentreffen von Schwermetallsalzlösungen mit Alkalisulfid- oder Selenidlösungen ein, da die dabei gebildeten Niederschläge (in gewissen Fällen auch die infolge der verschiedenen Beweglichkeiten von S'' bzw. Se'' und OH' neben Sulfid oder Selenid entstehenden oxydischen Niederschläge) metallisch leiten, andererseits die auftretenden elektromotorischen Kräfte erheblich größer sind als die notwendigen Zersetzungsspannungen.

Fehlt dem gebildeten Niederschlag metallisches Leitvermögen, so tritt das Becquerelphänomen trotz Auftreten einer hinreichenden EMK nicht ein. Dieser Fall liegt z. B. vor in den Systemen: $AgNO_3$ | KJ und $AgNO_3$ | KCNS; hier tritt spontane Metallabscheidung an den gebildeten Niederschlägen, da diese rein elektrolytische Leiter sind, niemals ein. (Vgl. die Angaben weiter oben.) Die auftretende EMK ist aber hinreichend, um Elektrolyse veranlassen zu können: Verbindet man nämlich die beiden Lösungen durch Platinelektroden metallisch miteinander, so tritt reichlich Silberabscheidung ein.

In der früheren Mitteilung wurde als Beispiel für den eben besprochenen Fall das System $CuSO_4$ | $K_4Fe(CN)_6$ angeführt. Es war dies insofern nicht ganz richtig, als die Verhältnisse gerade in diesem Fall sehr komplizierte sind. Wie aus den Angaben der Literatur zu entnehmen ist, bilden sich beim Zusammentreffen von Cu^{++}- und $Fe(CN)_6''$-Ionen je nach den Umständen ganz verschiedenartige Niederschläge. Vermischt man konzentrierte Lösungen, so bildet sich ein fast farbloses Gel, ebenso ist auch sonst das primär gebildete Produkt eine elastische, farblose Haut, die nach B. Moritz[1]) elektrolytisch leitet. Diese farblose Modifikation geht nach längerer Zeit spontan oder infolge von äußeren Eingriffen, etwa unter der Einwirkung starker Ströme, in die bekannte braune Modifikation über; diese leitet, wie J. Brown[2]) zeigte, metallisch. Das Nichtauftreten des Becquerelphänomens im genannten Falle hat offenbar mehrere Gründe. Einerseits ist der primär gebildete Niederschlag, an dem auch das wirksame Potentialgefälle auftritt, kein metallischer Leiter und etwa gebildete metallisch leitende Anteile werden durch sich neubildende nicht metallisch leitende Anteile alsbald in das Innere der einen oder anderen Lösung abgedrängt und können so, da dann an ihren Enden kein Potentialsprung stattfindet, nicht als Mittelleiter fungieren. Ferner sind die allgemeinen Bedingungen für die Metallabscheidung höchst ungünstige, ein Umstand, der früher nicht genug beachtet wurde; verbindet man nämlich die beiden Lösungen durch Platinelektroden, so ist die Kupferabscheidung auch nach vielen Stunden nur minimal. Eine Metallabscheidung an dem braunen Ferrocyankupfer würde also, selbst wenn sie eintritt, unsichtbar bleiben[3]).

[1]) loc. cit.

[2]) loc. cit.

[3]) In der oben zitierten Arbeit von Freundlich und Söllner wurden die auftretenden elektromotorischen Kräfte auf „Konzentrationsketten" zurückgeführt. Diese Ausdrucksweise ist dort nicht berechtigt; es handelt sich in diesen Fällen (wie etwa $AgNO_3$ | Na_2S) nicht um

Digitized by Google

§ 6. Erscheinung an Membranen, die nicht metallisch leiten.

An dieser Stelle muß auf die Versuche von Bethe und Toropoff[1]) näher eingegangen werden. Die genannten Autoren glauben, Metallabscheidung an Kollodiummembranen schon bei sehr geringen wirksamen Spannungen erhalten zu haben. Die von ihnen verwendete Versuchsanordnung ist:

Elektrode | $AgNO_3$ | Membran | $AgNO_3$ | Elektrode.

Beim Anlegen einer Gleichspannung von 100 Volt erhielten sie an der Membran in $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ norm. $AgNO_3$-Lösung eine schwarze Abscheidung, die sie als metallisches Silber ansprechen, in $^1/_{1000}$ norm. $CuSO_4$-Lösung teils grünliche, teils rote Abscheidungen, die sie als metallisches Kupfer bzw. hydratisches Oxyd ansehen möchten. In höher konzentrierten ($^1/_{10}$, $^1/_{100}$ norm.) $CuSO_4$-Lösungen trat diese Abscheidung niemals ein.

Der Widerstand des Versuchssystems ist bei den Versuchen von Bethe und Toropoff groß, etwa 30000 Ohm, während der Widerstand der Membran, so wird angegeben, „sehr gering" sei; sie fanden mit der Kohlrauschschen Methode Werte von 9 bis 12 Ohm. Diese Angabe beruht offensichtlich auf Irrtum. Derartige Membranen sind in auch nur annähernd gleichmäßiger Beschaffenheit nach den Angaben von Bethe und Toropoff nicht zu erhalten. Schon ihr Aussehen ist verschieden: Manche zeigen Newtonsche Farbenringe, manche nicht, ihre Dicke ist also äußerst ungleich. Ebenso ist ihr Widerstand, wie gleich unten näher angegeben, stets recht erheblich und je nach Dicke und dem damit aufs engste verknüpften Trocknungsgrade äußerst verschieden[2]). Übrigens lesen wir an anderer Stelle: „Da die Membranen nie von ganz gleicher Beschaffenheit sind, so sind in je zwei Versuchsreihen die Stromwerte verschieden". Die Stromstärken schwanken um wechselnde Beträge bis 100 % und viel mehr. Es folgt daraus, daß der Widerstand der verwendeten Membranen ein sehr erheblicher, mit dem Gesamtwiderstand des Systems kommensurabler war, da schon der Unterschied der Widerstände verschiedener Membranen hinreicht, die Stromstärke im ganzen System auf die Hälfte herabzudrücken.

Die Widerstände einiger Membranen, die möglichst genau nach den Angaben von Bethe und Toropoff hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Als Elektrolyt diente verdünnte $CuSO_4$-Lösung.

Tabelle 1.

	Widerstand in Ohm	
	Gleichstrom	Wechselstrom
Die Lösung ohne Membran	12000	12000
	11900	12000
Die Lösung mit Membran A	17400	17800
Die Lösung mit Membran B	37500	37000
Widerstand von Membran A	5400	5800
Widerstand von Membran B	25500	25000

Wie man sieht, stimmen die Widerstandswerte für Gleich- und Wechselstrom innerhalb der Versuchsfehler miteinander überein. Dies ist ja auch zu erwarten, da ja der Einfluß, den die Membran bei den verwendeten Frequenzen als Kapazität haben könnte, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ein verschwindender ist.

Aus Tabelle 1 ergibt sich unmittelbar, daß bei den Versuchen von Bethe und Toropoff (wie auch aus einigen ihrer eigenen Angaben ohne weiteres zu erschließen ist) an den beiden Seiten der Membran ein recht erheblicher Potentialunterschied vorhanden war. Da die Membranen aber sehr dünn sind, sie zeigen meist Newtonsche Farbenringe, so herrscht in ihnen ein sehr bedeutendes Potentialgefälle, so daß jene Bedingungen tatsächlich vorhanden sind, die für die Braunsche Stenolyse sich als notwendig erweisen: hohe wirksame Spannung und hohes Potentialgefälle.

In Wirklichkeit hat man es bei den Versuchen von Bethe und Toropoff mit zwei ganz verschiedenen Phänomenen zu tun, wie sich am Falle des Kupfers schön zeigen läßt. Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen (etwa $^1/_{1000}$ norm.) von $CuSO_4$ treten, wie die genannten Autoren gezeigt haben, beim Stromdurchgang an der Membran Neutralitätsstörungen auf, wie man am Farbenumschlag eines zugesetzten Indikators sehen kann. Das Kupfer wird in diesem Falle als Hydroxyd oder richtiger schwerlösliches basisches Sulfat ausgefällt, es entstehen die grünen von Bethe beschriebenen Niederschläge; Gasentwicklung ist in diesen Fällen nicht zu beobachten. Verwendet man konzentriertere Lösungen oder säuert an, so bleibt diese Niederschlagsbildung aus, weil die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration nicht hinreicht, die Fällung des Kupfers als basisches Salz zu erzielen.

Bei Verwendung dünner, scharf getrockneter Membranen (die also einen großen Widerstand

---

wahre Konzentrationsketten. Für die dort angestellten Berechnungen ändert sich aber trotzdem nichts, da das für unseren Fall Wesentliche ja nur das Auftreten elektromotorischer Kräfte in gewisser Höhe ist; diese sind aber aus den angegebenen „Löslichkeitsprodukten", die ja nur ein konventionelles Maß für die vorhandenen elektromotorischen Kräfte sind, errechnet, bleiben also unberührt von den näheren Vorstellungen, die man sich von dem Strom erzeugenden Vorgang macht (siehe Haber, F., Ztschr. Elektochem. **10**, 433 (1904); **10**, 737 (1904). Ferner Ettisch, G. u. H. Sachsse in einer demnächst erscheinenden Arbeit).

(Bei dieser Gelegenheit soll auch ein unwesentlicher Rechenfehler in Tabelle 2 der zitierten Arbeit richtiggestellt werden. $HgCl_2$-Lösung ist natürlich nicht $^1/_{10}$ norm. an Hg''. Die auftretende EMK (E_c) beträgt demnach etwa 1,1 Volt, die entsprechende Zersetzungsspannung 0,61 Volt; diese letztere bleibt also noch immer um rund $^1/_2$ Volt geringer als E_z.)

[1]) loc. cit.

[2]) Vgl. neuerdings z. B. Michaelis Journ. gen. physiol. **10**, 575 (1927).

Digitized by Google

haben, so daß der Hauptteil der angelegten Spannung an ihnen liegt) gelingt es auch bei Verwendung angesäuerter bzw. konzentrierter Lösungen schöne Kupferspiegel an oder eigentlich in den Membranen zu erzeugen. Namentlich bei Anwendung höherer Spannungen (z. B. 200 Volt) tritt dies regelmäßig ein. Es entsteht dabei eine helle kupferrote Abscheidung, die fest mit der Membran verbunden ist und keine grünen hydroxydischen Anteile, manchmal wohl schwarze Flecke von Oxyd zeigt. Auch findet in diesen Fällen Gasentwicklung statt. Im Gegensatz zu diesen festhaftenden metallischen Niederschlägen können die grünen hydroxydischen schon mit der Spritzflasche restlos von der Membran entfernt werden.

Es liegen also zwei gänzlich verschiedene Erscheinungen vor: einerseits Neutralitätsstörungen und dadurch bedingte Fällungen, andererseits Stenolyse im Sinne Brauns, bedingt durch die an der Membran herrschenden hohen Potentialdifferenzen und Gefälle.

Die zu den eben beschriebenen Versuchen verwendete Anordnung ist nicht geeignet, saubere Bedingungen für eine stenolytische Metallabscheidung zu erhalten. So tritt bei Verwendung von $AgNO_3$-Lösung Fällung von Silberoxydhydrat als Folge der auftretenden Neutralitätsstörungen ein, also bedingt durch eine der eigentlichen Stenolyse fremde Erscheinung; das so gebildete hydratische Silberoxyd kann seinerseits als metallischer Mittelleiter wirken und so falsche Resultate vortäuschen.

Versuche über Stenolyse können also nur dann als einwandfrei bezeichnet werden, wenn die Entstehung eines metallischen Leiters durch den eigentlichen Versuch wesensfremde Nebenumstände, wie hier die Neutralitätsstörungen, ausgeschlossen ist. Dies kann häufig durch bloßes Ansäuern der Lösungen erreicht werden. Das Auftreten der eben besprochenen Neutralitätsstörungen mag wohl auch in dem oben erwähnten Fall des Systems $Pb(NO_3)_2 | CuSo_4$ eine gewisse Rolle spielen und so das Auftreten der Hydrolyse des Bleisalzes fördern helfen.

§ 7. Die eigentliche Elektrostenolyse.

Nachdem nun die Metallabscheidung bei niedrigen Spannungen geklärt erscheint, können wir uns der eigentlichen Elektrostenolyse zuwenden.

Bei Besprechung der Coehnschen Theorie wurde auf Versuche verwiesen, bei denen die Wände des Glasspaltes, in dem Stenolyse statthat, durch geeignete Ionen umgeladen sind; diese Versuche sollen jetzt kurz beschrieben werden.

Glas derselben Sorte, wie die zur Verwendung gelangenden gesprungenen Gläser, wurde fein gepulvert und in $AgNO_3$-Lösungen ($^1/_{100}$ n), denen steigende Mengen $Al(NO_3)_3$ zugesetzt waren (bis $^1/_{1000}$ n) suspendiert. Sinn und Größe der Aufladung der suspendierten Teilchen wurde in einer geeigneten Kammer unter dem Mikroskop durch Kataphorese bestimmt[1]). Die Suspensionen zeigten von einem gewissen Al'''-gehalt an Umladung. In der reinen $AgNO_3$-Lösung wanderten die suspendierten Teilchen mit einer Geschwindigkeit von 2,3 n/sec, berechnet für ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm, zum positiven Pol, in der mit $^1/_{1000}$ Millimol/Liter $Al(NO_3)_3$ versetzten Lösung mit 3,3 n/sec in der entgegengesetzten Richtung. Gleichkonzentrierte $AgNO_3$-Lösungen wurden auch mit entsprechenden Mengen KNO_3 versetzt. In diesen Lösungen trat natürlich eine Umladung nicht auf. Alle angeführten Lösungen zeigten bei Verwendung derselben Glassprünge zur Elektrostenolyse, unabhängig von den dabei vorhandenen elektrokinetischen (ζ) Potentialen, merklich dasselbe kritische Potential, bei dem Metallabscheidung eintrat.

Eine Erklärung der Stenolyse, die auf elektrokinetischen Erscheinungen beruht, scheint also in Übereinstimmung mit den oben angestellten Überlegungen auch von der experimentellen Seite her widerlegt.

Der experimentellen Untersuchung der Elektrostenolyse stellte sich eine Tatsache als empfindliches Hindernis in den Weg, nämlich der Umstand, daß die fragliche Erscheinung, die primäre Bildung eines metallischen Leiters, kein dauernder Vorgang ist, sondern bloß ein einmaliges Ereignis. Ist Metallabscheidung, wenn auch nur in der mimalsten Menge einmal erfolgt, dann ist an dem Weiteren nichts mehr, was einer besonderen Erklärung bedarf: Der gebildete metallische Leiter wächst unter dem Einfluß des elektrischen Stromes weiter, wenn die von Coehn formulierten Bedingungen erfüllt sind. Aber die primäre Bildung des fraglichen allerersten metallischen Teilchens ist ein Vorgang, der nicht zu fassen ist, insbesondere da er in submikroskopischen, ja eigentlich in molekularen Dimensionen stattfindet. Stundenlang fließt der Strom durch den Spalt, ohne daß etwas Auffälliges eintritt; erhöht man die Spannung etwas, so beginnt ganz plötzlich die sichtbare Metallabscheidung und Gasentwicklung: Das kritische Zwischenstadium ist nicht zu fassen.

Es galt nun Tatsachen zu suchen, die den fraglichen Vorgang mit Bekanntem zu verknüpfen gestatten. Zwei Tatsachen waren wesentlich: einerseits jene Erscheinungen, die man beobachtet, wenn man mit sehr hohen Spannungen, z. B. unter Anwendung eines Induktoriums, Versuche über Stenolyse anstellt, nämlich das Auftreten von Funken im Spalt; andererseits wird die Stenolyse durch gewisse Erscheinungen, wie man sie namentlich in elektrolytischen Gleichrichtern näher untersucht hat, dem Verständnis näher gebracht.

Wendet man, wie eben gesagt, hohe Spannungen an, so sieht man Funken in dem Spalt aufblitzen. Ebenso sieht man ja, wenn man einen

[1]) Buzágh, A. v., Koll. Z. 48, 33 (1929).

Digitized by Google

elektrolytisch leitenden Flüssigkeitsfaden, an dessen Enden eine hohe Spannung angelegt ist, auseinander reißt, an der Unterbrechungsstelle sichtbare Funkenbildung, freilich ebenfalls nur bei Potentialen, die erheblich größer sind als zur Erzielung von Stenolyse erforderlich.

In den Fällen, wo im Spalt Funkenentladung eintritt, ist das Auftreten von metallisch leitenden Partikelchen zu erwarten, da ja Funkenbildung an der Grenze von Elektrolyten stets mit Elektrolyse, der Entladung von Ionen nach Faradays Gesetz, verknüpft ist; die gebildeten metallischen Partikelchen wachsen unter dem Einfluß des Stromes weiter: Stenolyse ist eingetreten.

Die Vorstellung, die man sich von diesem Vorgang macht, ist etwa die folgende. Ein Elektron oder Ion wird unter dem Einfluß eines hohen Potentialgefälles beschleunigt; nachdem es eine hinreichende Strecke durchlaufen hat, hat es genug Energie aufgespeichert, um bei dem Auftreffen auf ein anderes Molekül ionisierend zu wirken. Die so gebildeten Ionen werden ihrerseits in der gleichen Weise beschleunigt, um dann selber ionisierend zu wirken; wenn das vorhandene Feld nicht nur stark ist, sondern auch eine gewisse Ausdehnung in der Stromrichtung hat, wird sich der Vorgang überstürzen, die sichtbare Funkenbildung tritt ein.

Wie liegt die Sache aber in den Fällen, wo primäre Funkenbildung, wenigstens sichtbar, nicht eintritt?

(Im Dunkeln sieht man häufig, sobald Metall abgeschieden ist, an ihm ein Leuchten. Dies rührt aber, wie Braun mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen konnte, wohl von der Vereinigung von nascentem Wasserstoff und Sauerstoff unter Kontaktwirkung des Metalles her; möglicherweise hat man es auch mit einer von dem vorhandenen Metall ausgehenden Glimmerscheinung zu tun. Von diesen Effekten ist hier natürlich nicht die Rede, sondern nur von jenen, die als Ursache der Metallabscheidung angesehen werden können, nicht ihre Folge sind.)

Hier hilft die Beobachtung der oft beschriebenen Leuchterscheinungen an gewissen Elektroden, insbesondere in elektrolytischen Gleichrichtern weiter.

Die namentlich von A. Günther-Schulze[1]) näher untersuchten elektrolytischen Gleichrichter beruhen bekanntlich auf folgender Tatsache. Gewisse Metalle, namentlich Aluminium und Tantal, überziehen sich bei geeigneter Behandlung mit einer Schicht, die als Oxyd, das seinerseits mit einer feinen Gashaut überzogen ist, angesehen wird. Eine so formierte Elektrode zeigt, je nachdem ob sie Anode oder Kathode ist, eine verschiedene Durchlässigkeit für den elektrischen Strom, worauf ja ihre Verwendung zu Gleichrichtern beruht. Ist eine derartige Elektrode Kathode, also negativ gegen die sie bespülende Flüssigkeit, so ist der Widerstand an ihr nur gering. Elektronen werden unter Aufwendung von nur minimaler Arbeit aus dem Metall freigemacht und müssen bloß hinreichend beschleunigt werden, um durch die Deckschicht hindurch zum Elektrolyten zu gelangen. Die hierzu nötige Spannung beträgt je nach Formierung der Platte und den verwendeten Elektrolyten weniger als 1 Volt, bis zu 20 und mehr Volt bei stark formierten Elektroden. In der entgegengesetzten Richtung wirkt die Anordnung als Hindernis für den Stromdurchgang. Jetzt ist die Metallelektrode Anode, die Salzlösung Kathode; jetzt müssen, damit Strom fließt, Anionen durch die Deckschicht hindurch beschleunigt werden, wozu wegen ihrer verhältnismäßig enormen Masse ein viel höheres Potentialgefälle nötig ist oder aber es müssen, und dies ist ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden gemäß einer Theorie von Günther-Schulze der Fall, Elektronen aus der Lösung losgerissen und zum Metall hingebracht werden. Hierbei tritt Entladung elektrolytischer Ionen und somit Gasentwicklung ein. Günther-Schulze[1]) macht die Annahme, „daß elektrolytische Anionen negative Elektronen abspalten, wenn sie auf einen hohen Widerstand und hohes Spannungsgefälle stoßen". Ebenso geben anwesende undissoziierte Moleküle, namentlich metallhaltige Komplexe, unter diesen Umständen Elektronen ab. Das Potential, bei dem dieser Vorgang eintritt, ist gleichzeitig dadurch charakterisiert, daß an der Elektrode Lichterscheinungen, wie bei Glimmentladungen einsetzen, die bei noch höheren Potentialen schließlich in knatternde Funkenentladungen übergehen.

Bei den Versuchen von Günther-Schulze sind die Spannungen, bei denen die zuletzt beschriebenen Erscheinungen einsetzen, nicht nur von dem Elektrodenmetall, sondern auch von Art und Konzentration der verwendeten Lösung abhängig. So war in konzentrierter NaOH-Lösung die Spannung, bei der schon helle Funken überschlugen, 34 Volt, während sie bei verdünnteren Lösungen erheblich höher lag.

Ob es, wie Günther-Schulze wohl meint, zu einer primären Abspaltung von Elektronen unter dem Einfluß des hohen Potentialgefälles kommt, oder ob primär ein Ion beschleunigt wird, das beim Auftreffen auf ein geeignetes anderes Molekül erst ein Elektron aus diesem herausschlägt, ist hier wohl nur von untergeordnetem Interesse.

Von Interesse ist hier nur die Möglichkeit, das Wesentliche der Erscheinung auf die Stenolyse zu übertragen, nämlich, daß unter geeigneten Bedingungen, hinreichend hohes Potential und sehr großes Potentialgefälle, Elektronen (auf eine freilich noch nicht ganz geklärte Weise) aus Salzlösungen losgerissen werden und so auch bei Po-

[1]) Günther-Schulze, A., Ann. d. Physik (4) **21**, 929 (1906); **22**, 543 (1907); **23**, 226 (1907); **24**, 43 (1907); **25**, 775 (1908); **26**, 372 (1908); **28**, 787 (1909); **31**, 1053 (1910); **34**, 657 (1911); **41**, 593 (1913); **44**, 1106 (1914), **62**, 223 (1920).

[1]) Günther-Schulze, Ann. d. Physik (4) **28**, 787 (1909).

Digitized by Google

tentialen, die zur sichtbaren Funkenbildung noch nicht ausreichen, jene Erscheinung verursachen müssen, die sonst mit Funkenentladung verknüpft ist: die Entladung von Ionen. Die Funkenentladung ist ja nur der bis zur Sichtbarkeit angeschwollene gleichartige Vorgang: Nicht nur einzelnen Molekülen werden Elektronen bei einer gerade hierzu hinreichenden (oder nicht viel größeren) wirksamen Spannung entrissen, sondern der ganze Vorgang hat in der Stromrichtung, etwa in der oben beschriebenen Weise, eine gewisse räumliche Ausdehnung; ein qualitativer Unterschied ist nicht vorhanden, nur ein quantitativer.

Stenolyse kann also nicht nur durch sichtbare Funkenentladung bedingt werden, sondern auch durch ein, mit Glimmentladungen in gewisser Beziehung vergleichbares Vorstadium.

Kommt es also in einem mit Flüssigkeit gefüllten Spalt zu einer derartigen, man könnte sagen, im Molekularen steckengebliebenen Funkenentladung, dann muß es zur Entladung von Ionen kommen. Bildet sich dabei keine metallische Abscheidung, so tritt nichts ein, was die dauernde Wiederholung des gleichen Vorganges in der gleichen Weise irgendwie hindern würde: die in minimaler Menge abgeschiedenen Gase, H_2 und O_2, vereinigen sich wieder oder werden gelöst und diffundieren schließlich weg. Bildet sich aber eine, wenn auch nur minimale, metallisch leitende Abscheidung, so ändert sich das ganze Bild durchaus: jetzt liegt ein Körper vor, der nicht nur geeignet und geneigt ist als Ausgangspunkt neuer Funken- oder Glimmentladung zu dienen, sondern auch als Mittelleiter fungieren kann, so daß eines seiner Enden als Kathode, das andere als Anode wirkt und es so zur Bildung makroskopischer Metallmengen kommt.

An der Plötzlichkeit des Auftretens der Stenolyse liegt, wie ja schon gesagt, die Unmöglichkeit, das Phänomen experimentell zu fassen. Es ist beispielsweise nicht möglich, zu entscheiden, ob oder wie weit etwa das Auftreten von winzigen Dampf- oder Gasblasen eine Rolle spielt; wie groß die metallische Abscheidung sein muß, um als Mittelleiter fungieren zu können usw.; alle diese und ähnlichen Fragen können nicht an diesem, zu derartigen Untersuchungen höchst ungeeigneten Objekt geklärt werden. Ein detailliertes, bis ins einzelne gehende Bild wird man sich von der Stenolyse nur in dem Umfang machen können, wie die Untersuchungen an anderen ähnlichen, aber günstigeren Objekten, namentlich elektrolytischen Gleichrichtern, fortschreiten.

Die hier dargelegte Auffassung der Stenolyse berührt sich mit der von F. Braun mindestens darin, daß das Auftreten hoher Potentiale und namentlich großer Potentialgefälle als wesentlich angesehen wird. Den Kern der hier dargelegten Auffassung hat Freundlich in der ersten Auflage seiner „Kapillarchemie“ [1]) schon vorweggenommen: Dort vergleicht er, freilich ohne nähere Ausführungen, die Stenolyse mit den Erscheinungen im Wehneltunterbrecher und an Aluminiumelektroden.

§ 8. Das Nichtauftreten elektrolytischer Wirkungen an physiologischen Grenzflächen.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt, kann eine Entladung von Ionen, auch unter noch so kleinem Druck, nur unter Zuhilfenahme eines Elektronenleiters erzielt werden, es sei denn, daß elektromotorisch wirksame Potentialdifferenzen von solcher Größenordnung auftreten, daß Stoßionisation eintreten kann. Dies ist im Organismus aber nicht der Fall. Will man also an physiologischen Grenzflächen metallisch leitende Substanz nicht annehmen (und diese, wie es uns scheint, äußerst unwahrscheinliche Annahme ist bis jetzt von niemandem gemacht worden), so können die an ihnen auftretenden Oxydations- und Reduktionswirkungen nicht durch das Auftreten von Lokalströmen erklärt werden, die unter dem Einfluß der vorhandenen Potentialdifferenzen fließen sollen.

Es erheben sich daher schwere Bedenken gegen die von Nathansohn [2]) vertretene Hypothese, daß das Vorhandensein von Potentialdifferenzen im lebenden Protoplasma zu elektrolytischer Wasserzersetzung führe und so durch Erzeugung nascierenden Wasserstoffs und Sauerstoffs die physiologische Oxydation erklären kann. Nathanson verkennt nicht ganz die Schwierigkeit, daß ein metallischer Zwischenleiter fehlt, glaubt aber diese Bedenken durch die Annahme der von Lenard [3]) zur Erklärung anderer Erscheinungen herangezogenen geladenen Wassermolekeln beheben zu können. Welche Einwände sich gegen diese Auffassung erheben lassen, ist schon weiter oben (§ 2) dargelegt worden.

Zusammenfassung.

Es wurde das Auftreten von Metallabscheidungen beim Stromdurchgang an gewissen Membranen und Niederschlägen sowie porösen Diaphragmen untersucht. Es zeigte sich, daß man diese Metallabscheidungen in zwei Gruppen einteilen muß,

1. solche, die an manchen Niederschlägen und Niederschlagsmembranen schon beim Vorhandensein nur geringer wirksamer Spannungen (2 bis 3 Volt) eintreten. Es zeigte sich, daß dies immer dann der Fall ist, wenn die Substanzen, an denen Metallabscheidung statthat, Elektronenleiter, wie insbesondere Schwermetalloxyde und -sulfide sind. Hierher gehört insbesondere auch die vor kurzem von Freundlich und Söllner aufgeklärte Erscheinung des „elektrocapillaren“ Becquerel-

[1]) Freundlich, Kapillarchemie, 1. Aufl., S. 249 (1909).
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.

Digitized by Google

phänomens, das auf dem spontanen Auftreten kurz geschlossener galvanischer Elemente beruht; die durch diese bewirkte Elektrolyse scheidet unter geeigneten Bedingungen an den metallisch leitenden Niederschlägen Metall ab.

2. Die zweite Gruppe von Erscheinungen sind jene, die nach F. Braun „Elektrostenolyse" genannt werden. Schickt man durch eine poröse Wand, die beiderseitig von einer geeigneten Schwermetallsalzlösung bespült wird, einen Strom, so tritt an der porösen Wand beim Überschreiten einer kritischen Grenzspannung Metallabscheidung ein.

Es konnte nun gezeigt werden, daß:

a) diese Grenzspannung hoch ist, sie beträgt bei den meisten Lösungen mindestens 20, meist viel mehr Volt. Dies gilt auch für jene Fälle, wo bisher angenommen wurde, daß zur Erzielung von Elektrostenolyse nur geringe Spannungen nötig sind; diese gegenteiligen Angaben bestehen nicht zu Recht.

b) Es konnte weiterhin durch Versuche gezeigt werden, daß die Elektrostenolyse, entgegen der meist angenommenen Auffassung, keine capillarelektrische Erscheinung ist, da sie weitgehend unabhängig von den auftretenden elektrokinetischen (ζ) Potentialen ist.

c) Es konnte ferner auf Grund von Überlegungen von Nernst und Riesenfeld gezeigt werden, daß auch die Annahme einer Änderung der Überführungszahl der Ionen unter dem Einfluß fester Wände nicht zur Erklärung des Auftretens einer Entladung von Ionen herangezogen werden kann; eine derartige Annahme erklärt nur Konzentrationsänderungen. Es konnte ferner die Annahme eigenartiger elektrostatischer Ladungsträger durch den Hinweis auf die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes widerlegt werden.

d) Eine ungezwungene Erklärung der Elektrostenolyse konnte auf die Annahme von Ionisierungen gegründet werden, wie sie infolge der hohen Potentiale und Potentialgefälle auftreten können. Man hat es hierbei mit Erscheinungen zu tun, wie sie analog an gewissen Elektroden (wie sie namentlich zu elektrolytischen Gleichrichtern verwendet werden) näher untersucht sind. Auch hier tritt bei Potentialen, die zu einer eigentlichen Funkenbildung nicht ausreichen, ein Losreißen von Elektronen oder Ionen aus einer Lösung ein, wobei es gleichzeitig zu einer Gasabscheidung kommt. Elektrostenolyse ist also eine Erscheinung, die durch eine, wenn auch nicht immer bis zum Sichtbaren entwickelte „Funkenentladung" erklärt wird.

3. Gemäß 1 und 2 kann das Auftreten von Oxydations- und Reduktionswirkungen an physiologischen Grenzflächen nicht durch elektrolytische Prozesse erklärt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Professor H. Freundlich für seine dauernde fördernde Anteilnahme meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

(Eingegangen am 17. Juli 1929.)

DIE DAMPFDRUCKE UND VERDAMPFUNGSWÄRMEN DES EISENPENTACARBONYLS $Fe(CO)_5$.

Von *M. Trautz* und *W. Badstübner*.

(13. Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

Die Dampfdrucke des Eisenpentacarbonyls haben schon Dewar und Jones[1]) und die I. G. Farbenindustrie leider nur mit der statischen Methode bestimmt. Da wir aber für unsere Messungen der spezifischen Wärmen und der inneren Reibung an niederprozentigen $Fe(CO)_5$-Mischungen besonders genauer Werte bedürfen, glaubten wir doch, der in mancher Hinsicht sichereren dynamischen Methode nicht entraten zu können und so auch selbst Dampfdruckmessungen am $Fe(CO)_5$ anstellen zu sollen.

Das Carbonyl wurde vorher ganz in Glas bei etwa 30 mm Druck fraktioniert, im Dunkeln aufbewahrt und nur bei gedämpftem künstlichem Licht benützt.

Der Dampfdruck bei 0^0 C wurde nach der Durchströmungsmethode bestimmt.

Je etwa 6 Liter elektrolytisch an Ni-Elektroden aus $30^0/_0$iger Kalilauge entwickelter, durch festes Kali und über konz. Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff, am Cu-Coulometer genau gemessen, strömte mit etwa 1,7 Liter/Stunde durch eine Intensivwaschflasche mit $Fe(CO)_5$ in einem Dewargefäß mit Eis, dann durch ein mit Kohlensäure-Toluol gekühltes Kondensationsgefäß, worin das $Fe(CO)_5$ ausfror und gewogen wurde. Dabei ist das durch Abschließung bei -78^0 bedingte Mehrgewicht an H_2 gegenüber seiner Wägung mit H_2 bei Zimmertemperatur berücksichtigt worden.

Vor jedem Versuch wurde $^1/_2 - ^3/_4$ Stunde H_2 durch die Apparatur geleitet bis zur gleichmäßigen Einstellung des Gasstroms.

Waren durch n_{H_2} Mole H_2 beim Druck p_1 an Eisenpentacarbonyl g Gramme befördert, so betrug der Dampfdruck in Atmosphären[1]):

$$p_{carb.} = \frac{g \cdot 22{,}41 \cdot p_1}{n_{H_2} \cdot R \cdot 195{,}9 \cdot 273{,}1 + g \cdot 22{,}41}$$

[1]) Proc. Roy. Soc. London **76**, 558 (1905).

[1]) Trautz, Baisch u. Dechend, Ztschr. Elektrochem. **14**, 272 (1908).

Digitized by Google

Die Resultate sind:	1.	2.
g $Fe(CO)_5$	0,4703	0,4970
p_1 (Barometerstand)	757,9	757,1
g. Cu	17,9319	19,3527
n_{H_2}	0,2821	0,3045
$p_{carb.}$ mm	6,40	6,26

Molekulargewicht von $Fe(CO)_5$ · 195,9

Zur Bestimmung der Dampfdruckkurve des $Fe(CO)_5$ von 47,56° bis zum Siedepunkte diente die von Trautz, Baisch und Dechend (l. c.) verwendete Apparatur.

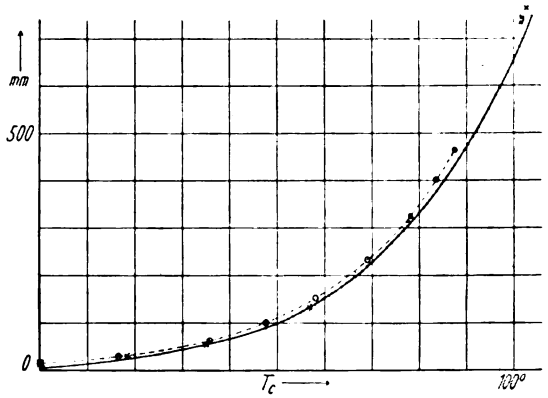


Fig. 1.
═══ eigene Messungen
⊙----⊙ J. G.
× Dewar u. Jones

Da die Dampfdruckkurven des Eisenpentacarbonyls und des Wassers recht ähnlich liegen, konnte hier ein Differentialverfahren verwendet werden, indem zuerst die Dampfdruckkurve reinen Wassers durchgemessen und an die genauen Zahlen im Landolt-Börnstein-Roth angeschlossen wurde, dann die Abweichungen des Dampfdrucks des $Fe(CO)_5$ hiervon bestimmt wurden. So läßt sich größte Genauigkeit und Sicherung der Ergebnisse erzielen.

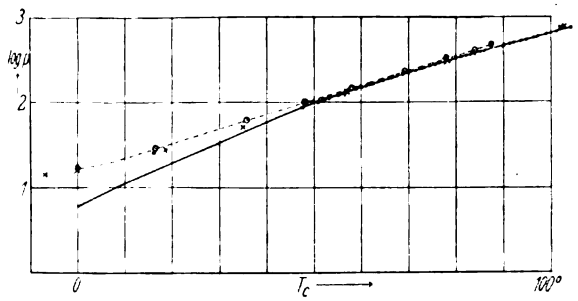


Fig. 2.
——— eigene Messungen
⊙----⊙ J. G.
× Dewar u. Jones

In Wegfall kam das mit Ätzkali gefüllte U-Rohr vor dem Manometer, die Glaswolle um das Thermometergefäß wurde mit einer Glasspirale festgehalten.

Die künstliche Atmosphäre und die ganze Apparatur waren mit Bombenstickstoff gefüllt, ebenso ist der Druck durch Nachfüllen von Stickstoff variiert worden.

Jede Messung (nur bei gedämpfter künstlicher Beleuchtung) dauerte etwa $^3/_4$ Stunden und umfaßte nur etwa 10°, um die stets auftretende Zersetzung möglichst klein zu halten.

Angewandt wurden jedesmal 180 bis 200 cm³ frisch destilliertes $Fe(CO)_5$.

Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck wurde in der gleichen Apparatur zur Kontrolle gesondert bestimmt.

Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte (t und p mit allen Korrektionen):

t°	p mm	t°	p mm	t°	p mm
47,56	88,0₉	70,14	229,7₇	84,75	392,6₅
50,79	102,1₇	70,17	230,0₉	85,23	399,4₉
52,30	108,8₅	71,34	240,3₄	85,99	410,1₆
53,34	114,8₉	71,46	242,0₇	86,95	423,8₉
54,97	123,1₀	71,87	245,2₈	87,69	434,9₀
55,64	126,7₀	72,37	250,2₅	88,56	448,1₈
56,35	130,5₈	73,10	257,3₆	88,82	451,9₄
57,38	136,5₇	73,23	258,9₃	89,60	464,2₉
58,00	140,2₆	74,12	267,3₈	89,91	468,7₀
58,75	144,7₄	74,31	269,2₆	90,43	477,0₅
59,71	150,5₄	75,57	282,2₃	91,21	490,2₁
59,90	151,6₃	76,58	293,2₀	92,18	506,6₂
60,97	159,4₅	77,68	305,1₉	92,51	514,8₃
61,75	164,1₉	78,93	318,4₈	93,71	533,8₇
62,34	168,1₆	79,08	320,6₈	94,69	551,2₄
62,40	168,8₄	79,96	330,9₄	96,35	581,5₄
63,63	177,4₉	80,25	334,5₉	97,07	595,1₄
64,65	184,3₉	81,01	343,8₉	98,87	630,8₂
64,89	186,5₁	81,17	346,3₉	101,33	681,4₆
65,63	191,8₇	81,76	353,8₉	104,26	748,0₂
66,53	198,8₆	82,18	358,8₆	104,14	747,6₂
67,55	207,1₃	82,96	368,7₇		
68,00	210,6₈	83,77	379,4₀	(gesonderte Siedepunktsbestimmung)	
68,93	219,1₉	84,02	382,6₃		

Die Kurve 1 zeigt den Dampfdruck selber, Kurve 2 den log p als Ordinate, die zugehörigen Temperaturen als Abszisse aufgetragen.

Da Zersetzung nie ganz zu vermeiden ist, so muß man ihren Einfluß rechnerisch abschätzen.

Bei der Vakuumdestillation des zu einem Versuch bei 80 bis 90° benützen $Fe(CO)_5$ (260 bis 300 g) blieb im Destillierkolben ein Rückstand von etwa 3 g, der zum großen Teil aus Fe bestand, das als solches den Dampfdruck nicht beeinflussen kann.

Um einen Anhaltspunkt für eine Siedepunktserhöhung, hervorgerufen durch etwa gelöste Zersetzungsprodukte, wovon nur $Fe_2(CO)_9$ und $Fe(CO)_4$ bekannt sind, zu haben, nehmen wir z. B. an, daß in 200 cm³ $Fe(CO)_5$ = 291 g (spez. Gew. 1,455) die gewiß sehr viel zu hoch geschätzte Menge von 10 g $Fe_2(CO)_9$ bzw. 10 g $Fe(CO)_4$ gelöst seien. Die ebullioskopische Konstante berechnet sich aus

$$E = \frac{R \cdot T^2}{100 \cdot \frac{L}{M}}$$ zu 59,14 mit T = 104,6° bei 760 mm

Digitized by Google

($^1/_2{}^0$ aus der Kurve extrapoliert) und L = 8926 cal. (s. w. u.)

Dann ergibt sich eine Siedepunktserhöhung von 0,56° bzw. 1,21°. Diese ist deshalb gewiß viel zu hoch, weil fast alles zersetzte $Fe(CO)_5$ als ebullioskopisch unwirksames Fe vorliegt.

Somit kann die während der Versuche stattfindende Zersetzung die niederen Temperaturen wohl gar nicht, die höheren wohl kaum um mehr als 0,1° oder 0,2° beeinflußt haben, zumal auch aus $Fe_2(CO)_9$ und $Fe(CO)_4$ sich Eisenpentacarbonyl zurückbildet, indem die Lösung Fe und CO verliert[1]).

Um etwa 0,1° ist übrigens der Absolutwert der Temperaturen gewiß bereits an sich unsicher. Das macht an p etwa 0,3% absolute Unsicherheit aus.

Die von der I. G. statisch bestimmten Dampfdruckwerte liegen durchweg über den unsrigen, während die ebenfalls statischen Werte von Dewar und Jones nur bei tieferen und bei den höchsten Temperaturen über den unseren liegen. Das entspricht dem Fehlereinfluß bei den Methoden.

Nach Clausius-Clapeyron erhält man für L = 9378 und $p_1 = 6{,}32$ (0° Celsius) die Gleichung

$$\log p_2 = 8{,}3098 - \frac{2050{,}7}{T_2};$$

Dewar u. Jones finden: $\log p_2 = 7{,}349 - \frac{1681}{T_2}$.

In der Kurve 3 ist die hieraus folgende lineare Abhängigkeit des log p von $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die Punkte liegen nahe einer Geraden, die durch den Punkt für den Siedepunkt und den für 0° gezogen ist.

Die molekularen Verdampfungswärmen wurden aus $L = R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$ über die ganze Dampfdruckkurve hin zwischen je zwei gemessenen, nur etwa 10° auseinanderliegenden Punkten bestimmt, so daß das betreffende L der Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$ zugeschrieben werden darf.

Zwischen 0° und 47,56° ändert sich L, wie die Zahlen mit einer kleinen Extrapolation zeigen, um etwa 230 cal. Beziehen wir also das zwischen 0° und 47,56° berechnete L auf 23,78° als seine Bezugstemperatur, so bedeutet dies eine etwas weniger scharfe Anwendung der van't Hoffschen Näherung für L.

In der folgenden Kurve 4 sind die mittleren molekularen Verdampfungswärmen als Ordinate gegen die Temperatur als Abszisse aufgetragen.

[1]) Dewar u. Jones l. c.; Mittasch, Ztschr. angew. Chem. **41**, 827 (1928).

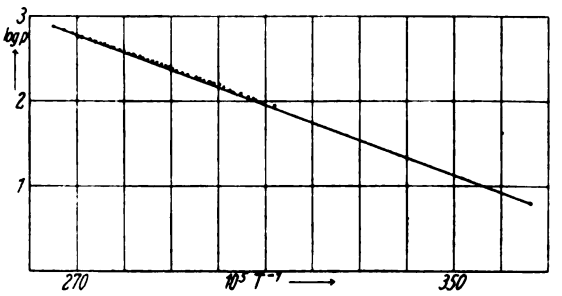


Fig. 3.

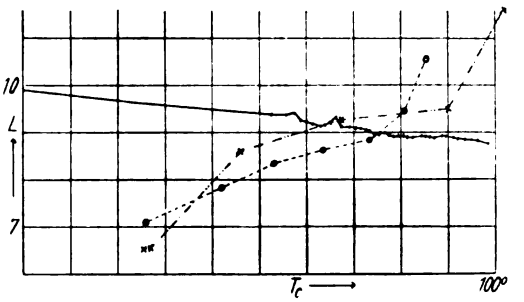


Fig. 4.
——— eigene Messungen
⊙–––⊙ J. G.
×------× Dewar u. Jones

t°	L kcal	t°	L kcal
23,78	9,6$_5$	77,66	8,9$_4$
52,47	9,3$_9$	78,50	8,8$_9$
55,88	9,3$_9$	79,53	8,9$_2$
57,35	9,4$_2$	80,78	8,9$_1$
58,48	9,2$_8$	81,76	8,8$_8$
59,93	9,2$_2$	82,68	8,9$_0$
61,44	9,1$_8$	84,34	8,9$_2$
63,00	9,1$_2$	85,34	8,8$_9$
63,84	9,1$_8$	86,11	8,9$_0$
65,02	9,2$_1$	87,18	8,8$_8$
66,15	9,3$_4$	88,74	8,9$_3$
67,35	9,1$_2$	89,35	8,9$_2$
69,48	9,1$_8$	91,12	8,8$_9$
70,60	9,1$_0$	92,01	8,8$_7$
71,55	9,1$_1$	93,71	8,8$_5$
72,61	9,0$_7$	96,27	8,8$_1$
73,54	9,0$_4$	98,98	8,7$_9$
74,44	8,9$_5$	Zwischen 101,33 und 104,26, 8,9$_2$	
75,19	8,9$_4$		
76,55	9,0$_0$		

Aus den Dampfdrucken bei 0° und 104,2° ergibt sich die mittlere molekulare Verdampfungswärme zu 9,38 Cal.

(Dewar u. Jones 7,67 } zwischen 0° und 102,7°)
(I. G. 7,67 }

Die molare Entropieänderung bei der Verdampfung berechnet sich zu: $\frac{8926}{377{,}3} = 23{,}7$.

Die Kurven von Dewar u. Jones sowie von der I. G. geben im Gegensatz zu unseren einen positiven Temperaturkoeffizienten von L, was mit der Differenz der spezifischen Wärmen des Eisenpentacarbonyls nicht übereinstimmt. Das mag an den vorliegenden Zahlen gezeigt werden.

Digitized by Google

Bei unseren Messungen nehmen die Verdampfungswärmen mit steigender Temperatur im großen und ganzen linear ab; setzt man also den Temperaturkoeffizienten als konstant an und extrapoliert man die Dampfdruckkurve noch von 0^0 bis -5^0, so erhält man für Zimmertemperatur und für 50^0 folgende Tabelle:

$\Delta (C_p - c_n)$ aus p,t Kurve

1. von 0^0 bis $52{,}47^0$
   wird $\Delta (C_p - c_n) = -9{,}7 = -7{,}7$ bis $-11{,}7$
2. von $23{,}28^0$ bis $76{,}55^0$
   wird $\Delta (C_p - c_n) = -12{,}3 = -14{,}3$ bis $-10{,}3$

Mittel -11 -11 -11 ± 3

$\Delta (C_p - c_n)$ aus Messungen der Molarwärmen

1. bei 23^0 wird $\Delta (C_p - c_n)$
   $= 45{,}51 \pm 0{,}9$ cal $-56{,}7 \pm 1{,}4$ cal
   $= -11{,}19 \pm 2{,}3$ cal $= -8{,}9$ bis $-13{,}5$
2. bei 50^0 wird $\Delta (C_p - c_n)$
   $= 54{,}24 \pm 2$ cal $- 61{,}4 \pm 1{,}4$ cal
   $= -7{,}16 \pm 3$ cal $= -10{,}6$ bis $-3{,}8$
   $-8{,}9$ bis $-13{,}5$
   $-10{,}6$ bis $-3{,}8$

Mittel -10 bis -9

Mittelt man die Differenz der spezifischen Wärmen nicht wie oben rein formal, sondern im Verhältnis 2:1 unter Berücksichtigung, daß der Wert für C_v bei 50^0 nur halb so genau ist wie der bei 23^0, so ergibt sich der Wert -10.

Wenn bei der Berechnung der Verdampfungswärmen mit einem maximalen Ablesefehler von $\pm 0{,}5$ mm für jeden Dampfdruckwert gerechnet wird, so können die Werte der Verdampfungswärmen von hier aus um $1\,\%$ unsicher sein. Daher wurden bei der Mittelung die besonders stark von der Geraden abweichenden Werte nicht in Betracht gezogen (Wert von 57,35; 66,15; 74,44; 75,19).

Ebenso fallen die Werte für den Temperaturkoeffizienten aus bei getrennter Mittelung dreier etwa gleichgroßer Strecken der Kurve für L:

von 23,78 bis 52,47 $= -9{,}1$
von 52,47 bis 76,55 $= -11{,}9$
von 76,55 bis 98,98 $= -10{,}5$
Mittel $-10{,}5$

Es besteht also sehr gute Übereinstimmung zwischen der Differenz C_p-c_n und dem aus der Dampfdruckkurve errechneten Temperaturkoeffizienten der molekularen Verdampfungswärmen. Weitergehende Schlüsse etwa auf den 2. Differentialquotienten zu ziehen, erlaubt aber die Genauigkeit der Zahlen nicht mehr.

Wir verdanken der I. G. Farbenindustrie die freundliche Überlassung von Eisenpentacarbonyl und Bombenstickstoff.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Juli 1929.

(Eingegangen 22. Juli 1929.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. anorg. u. allg. Chemie 181 (1929), Nr. 4, S. 337. Scanavy-Grigoriewa: Über die hohe Beweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen in wässrigen Lösungen.

S. 372. Fischbeck und Dorner: Der spezifische Widerstand des Kupfersulfids und sein Temperaturkoeffizient.

Ztschr. physikal. Chem. A 142 (1929), Nr. 4, S. 241. Tronstad: Optische Untersuchungen an elektrochemisch aktivierten und passivierten Metallspiegeln. [Zur Oxydhauttheorie der Passivität.]

Ztschr. physikal. Chem. B 4 (1929), Nr. 6, S. 440. Cousins: Spektroskopische und chemische Beiträge zu den Erscheinungen an der Grenze eines wässrigen Elektrolyten gegen den Gasraum bei hindurchgehender Entladung.

B 5, Nr. 1, S. 60. Smekal: Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden" festen Verbindungen.

Ztschr. f. Physik 56 (1929), Nr. 9/10, S. 579. Smekal: Zur Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen.

S. 597. Quittner: Feldstärkenabhängigkeit des elektrischen Ionenleitvermögens von Einkristallen.

Nr. 11/12, S. 802. Seith: Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide.

Ann. Physik [5] **2** (1929), Nr. 5, S. 577. Rieckhoff: Über Hochfrequenzleitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten wäßriger Elektrolytlösungen.

Journ. Phys. Chemistry 33 (1929), Nr. 6, S. 801. Jones: Die Anoden-Reaktionen von Fluor. [Bildung von Persalzen aus sauren Salzlösungen und andere Reaktionen.]

S. 842. Guggenheim: Die Ansichten von der elektrischen Potential-Differenz zwischen 2 Phasen und Aktivität der einzelnen Ionen.

S. 936. Richards und Françon: Die Zersetzung von Hg_2Cl_2 in konzentrierten Lösungen von anderen Chloriden. [Erklärung von Unregelmäßigkeiten bei der Kalomelzelle.]

Nr. 8, S. 1193. Robinson: Die Siedepunktserhöhung von Acetonlösungen und ihre Beziehung zur Theorie von Debye und Hückel.

S. 1121. Falkenhagen und Williams: Die Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 8, S. 2407. Jones und Bollinger: Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten. II. Verbesserungen am Oszillator und Detektor.

S. 2327. Niederhauser und Hulett: Polarisation bei Standardelementen.

S. 2345. Niederhauser und Hulett: Hysteresis bei Standard-Elementen.

Digitized by Google

Physikal Review 34 (1929), Nr. 2, S. 279. Houston: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit.

S. 300. Astin: Eine neue Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten [Z. B. KCl-Lösung, Resonanzmethode.]

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburg, September 1929.

Nr. 10. de Kay Thompson und Atkinson: Die elektrische Leitfähigkeit von Ammoniak-Wasser-Gemischen zwischen 26 und 82% Ammoniak und von -30^0 C bis $+30^0$ C.

Nr. 15. Rasch mit Lowy: Die elektrochemische Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon mit einem neuen Elektrodentyp.

Chem. Weekbl. 26 (1929), Nr. 34, S. 426. Aten, Boerlage und Cannegieter: Die Verwendung von Trioden [Drei Elektroden-Lampen] bei elektrochemischen Messungen. [Z. B. für Potentialmessungen von Zellen mit großem inneren Widerstand oder stark polarisierbaren Elektroden.]

Compt. rend. 189 (1929), Nr. 4, S. 171. Rapkine: Potential einer inerten Elektrode in einer Acetaldehydlösung.

Nr. 6, S. 287. Rapin: Versuche zur direkten elektrolytischen Herstellung einiger Metall-Permanganate.

Giorn. chim. ind. appl. 11 (1929), Nr. 7, S. 307. Scarpa: Ein neuer Element-Typ. [„Reaktionselemente“: Cu/Hg/Zn/Cu, oder Cu/Hg/Cd/Cu, „Konzentrationselemente“: Cu/Zn-Amalg. C_1/Zn-Amalg. C_2/Cu].

Chem. Zentralblatt 1929 II, Nr. 6, S. 712. Bermejo und Blas: Elektrosynthese von KW.-Stoffen. (Ref. nach Anales Soc. Espanõla Fis. Quim. **27** (1929), S. 228).

S. 775. Iljinski und Lapin: Einfluß von natürlichem und künstlichem Mangandioxyd verschiedener Herkunft auf die Eigenschaften des Leclanché-Elements. (Ref. nach Journ. prikladnoi Chimii (Journ. angew. Chem. russ., **1** (1928), 176).

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 63, S. 610. Petz: Elektrolytische Kleinzellen „System Schuckert“ für Gaserzeugung zum Anschluß an das Lichtnetz.

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 15, S. 373. Eger: Über Fortschritte auf dem Gebiete der Zinkelektrolyse unter besonderer Berücksichtigung des Tainton-Verfahrens.

Nr. 16, S. 397. Siebe: Über die Änderung der Dichte und der elektrolytischen Leitfähigkeit von Kupfer während des Polens.

Siemens-Ztschr. 1929, August-Nr., S. 469. Eger: Die technische Zinkelektrolyse.

Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern 8 (1929), S. 59. H. Fischer: Studien über den Einfluß von Badzusammensetzung und Badtemperatur auf das Stock-Goldschmidt-Siemens & Halske-Verfahren zur Gewinnung von Beryllium. (Ref. in Zentrbl. 1929 II, Nr. 7, S. 930).

S. 83. H. Fischer: Herstellung von galvanischen Berylliumüberzügen auf dem Wege der Schmelzflußelektrolyse. (Ref. in Zentrbl. 1929 II, Nr. 7, S. 930).

S. 88. Illig und H. Fischer: Direkte elektrolytische Gewinnung von Berylliumlegierungen. (Ref. in Zentrbl. 1929 II, Nr. 7, S. 930).

Metallbörse 19 (1929), Nr. 64, S. 1772. (Ohne Verfasser.) Zinkelektrolyse. [Reinigung der von der Erzlaugung kommenden Lösung vor der Elektrolyse.]

Nr. 66, S. 1828. (Ohne Verfasser.) Die hüttenmännische Aufarbeitung eines Cottrell-Staubes. [Elektrolyt: H_2SiF_6-Salz.]

Gießerei 16 (1929), Nr. 30, S. 673. Hänsel: Neue Wege zur Aufarbeitung von Gießereiabfällen durch die Kupferchlorürelektrolyse.

Chemistry and Industry 48 (1929), Nr. 30, S. 210T. Threlfall: Die Elektrolyse von geschmolzenem Zinkchlorid.

Chem. Weekbl. 26 (1929), Nr. 27, S. 363. Hartman: Die elektrolytische Gewinnung von Wasserstoffperoxyd.

Metal Industry 35 (1929), Nr. 4, S. 77, Nr. 6, S. 123 und Nr. 8, S. 171. Field: Die Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren. VII., VIII. und IX. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft Nr. 9.)

Nr. 8, S. 173. Page: „Verkadmiumen“.

Amer. Elektrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 7. Willard und Schneidewind: Bestimmung von Sulfat in Chromsäure und in Verchromungsbädern.

Nr. 11. Stout und Petchaft: Turbidimetrische Methode zur Bestimmung des Sulfatgehaltes von Verchromungsbädern.

Nr. 14. Baker, Herzig und Parke: Beschleunigte Korrosionsversuche für Überzüge des Eisenphosphat-Typs.

Revue Métallurgie 26 (1929), Nr. 7, S. 374. Cournot (Ref. von Cazaud): Schutz von Aluminium und Leichtlegierungen gegen Seewasserkorrosion durch elektrolytische Cadmiumüberzüge.

Amer. Instit. of Mining and Metallurgical Engineers. Techn. Publ., Nr. 221. Tainton, Taylor und Ehrlinger: Bleilegierungen für Anoden bei der elektrolytischen Gewinnung von Zink von hoher Reinheit. (Ref. in Bull. Amer. Electrochem. Soc. 1929, August-Nr.).

Metal Industry (New York) **27** (1929), 224. Loven: Einzelheiten über das Plattieren mit Cadmium. (Ref. in Zentrbl. 1929 II, Nr. 8, S. 1067).

Engin. Mining Journ. 127 (1929), S. 714. Neel: Das Inbetriebsetzen des elektrolytischen und Raf-

Digitized by Google

finationswerkes der Andes Copper Mining Co. (Ref. in Zentrbl. 1929 II, Nr. 8, S. 1065).

Chem. Centralblatt 1929 II, Nr. 6, S. 775. Iljinski und Lapin: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

B. Analytische Elektrochemie.

Ztschr. analyt. Chem. 78 (1929), Nr. 3/4, S. 110. Brintzinger und Schieferdecker: Eine potentiometrische Methode zur Bestimmung von Eisen und Molybdän.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 8, S. 2419. Campbell: Ein billiges Leitfähigkeitselement aus Pyrexglas.

Industr. Engin. Chemistry. Analytic. Edition 1 (1929), Nr. 3, S. 125. Fuoss: Bimetall-Elektroden für Titrationen, bei denen eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration auftritt.

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 8. Kahlenberg und Krueger: Über einfache Methoden zur potentiometrischen Titration von Säuren und Basen. Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. anorgan. allg. Chem. 182 (1929), S. 74. M. Bobtelsky und A. Rosenberg: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von HBr mittels Chromsäure in Gegenwart von Chloriden und die katalytische Beeinflussung der $Mn^{..}$-Ionen im Salzmilieu. II. Mitteilung.

S. 93. M. Bobtelsky: Einige Bemerkungen zur Theorie chemischer Reaktionen in konzentrierten Elektrolytlösungen.

S. 129. K. C. Sen: Natur der Adsorptionsisothermen und Mechanismus der Adsorption von Säuren und Basen durch Metallhydroxyde. 7. Mitteilung.

S. 145. R. Schwarz und P. W. Schenk: Versuche zur Aktivierung von Schwefel.

Ztschr. physikal. Chem. A 142 (1929), S. 401. A. Magnus: Theorie der Gasadsorption.

A 143, S. 41. N. Schilow und K. Tschmutow: Adsorptionserscheinungen in Lösungen. 18. Über die gasfreie Kohle als Adsorbent.

Ztschr. physikal. Chem. B 2 (1929), S. 146. Z. Bay und W. Steiner: Die Vereinigungsgeschwindigkeit von H_2-Atomen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 691.)

B 4, S. 346. G. Hägg: Röntgenuntersuchungen über Nitride des Mangans.

B 5, S. 1. E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend: Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. IV. Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktion. [Vortrag auf der Bunsentagung, vgl. auch Ztschr. Elektrochem. **35** (1929), 582.]

S. 29. W. Meidinger: Die Bromierung des Benzols im Licht. [Klärung des Reaktionsmechanismus einer einfachen photochemischen Reaktion in flüssiger Phase.]

Naturwiss. 17 (1929), S. 367. H. Ludloff: Zur Ableitung der chemischen Gleichgewichtskonstanten. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 690.)

S. 516. F. London: Die Bedeutung der Quantentheorie für die Chemie. I. Allgemeine Vorbemerkungen. II. Chemische Statik. III. Chemische Dynamik. (Chemische Reaktion und Aktivierung.)

S. 617. C. v. Simson: Zusammenfassender Bericht über die Bunsentagung 1929 in Berlin.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), Nr. 9. Vorträge von der Bunsentagung Mai 1929 Berlin.

S. 473. Br. Jirgensons: Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations- und Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen der chemischen Bindung. II.

S. 477. Br. Jirgensons: Allgemeine Prinzipien usw. III.

S. 552. F. London: Quantenmechanische Deutung des Vorganges der Aktivierung.

S. 567. A. Smekal: Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse.

S. 607. K. Fischbeck: Über die Aktivierungswärmen einiger Schwermetalloxyde.

S. 623. H. Beutler und E. Rabinowitsch: Drehimpuls und Wirkungsquerschnitt bei chemischen Elementarprozessen.

S. 640. C. Drucker: Adsorption und Gasreibung.

S. 648. B. Lewis und H. J. Schumacher: Über die Reaktionen zwischen Brom und Ozon.

S. 653. H. J. Schumacher und G. Sprenger: Das Nitrylchlorid, Darstellung und thermischer Zerfall.

S. 738. W. Meidinger: Die Bromierung von Benzol unter Einwirkung von Licht als Katalysator.

S. 681. R. Suhrmann: Über die Änderung des elektrischen Zustandes von Metalloberflächen durch Beladen mit H^+-Ionen und durch Elektronenbombardement.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 828. H. Reihlen: Über Abbaureaktionen an Carbonylen. (Vortrag auf der Tagung der südwestdeutschen Chemiedozenten in Freiburg, April 1929.)

S. 895. R. Willstätter: Lebensvorgänge und technische Methoden. (Enzyme-Katalysatoren).

Journ. Physic. Chemistry 33 (1929), S. 1151. J. Allmand, R. Chaplin und D. O. Shiels:

Digitized by Google

Sorption von H_2O-Dampf durch aktivierte Holzkohle. II. Isothermen in Gegenwart von Luft.

S. 1161. J. Allmand und T. G. T. Hand: Sorption von H_2O-Dampf durch aktivierte Holzkohle. III. Isothermen in Gegenwart von N_2.

S. 1167. D. O. Shiels: Adsorption von SO_2 durch Platin-Asbest.

S. 1175. D. O. Shiels: Adsorption von SO_2 an Platinschwarz.

S. 1204. N. A. Milas: Über Autoxydationen.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 1985. H. M. Smallwood: Die Geschwindigkeit der Rekombination von atomarem H_2. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1253.)

S. 2059. J. C. Elgin und H. S. Taylor: Die photosensibilisierte und photochemische Zersetzung von Hydrazin. [U. a. thermische Zersetzung.]

S. 2134. H. Ramsperger: Die thermische Zersetzung von Methyl-Isopropyl-Di-Imid: eine homogene monomolekulare Reaktion. Die thermische Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure und Methylazid.

Philosoph. Magazine 8 (1929), S. 202. R. S. Bradley: Lineare Adsorption.

Proceed. National Acad. of Sciences 15 (1929), S. 357. D. G. Bourgin: Unimolekulare Reaktionen.

S. 593. O. K. Rice: Der Temperaturkoeffizient von radioaktiven Umwandlungen.

S. 596. N. A. Milas: Studien über homogene Katalyse.

S. 601. L. S. Kassel: Monomolekulare Reaktionen.

Transact. Farad. Soc. 25 (1929), S. 423. R. F. W. Selman und P. B. Flechter: Kinetik der Umsetzung von Estern mit Na-Alkyl-Oxyden in Wasser-Alkohol-Gemischen. I. Reaktion zwischen Na-Äthyloxyd und Äthylacetat in Äthyl-Alkohol-Wassergemischen.

Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1153. M. Bodenstein, W. Jost und G. Jung: Einfluß der Beleuchtungsintensität auf die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Br und H_2. (Ref. im Ztrbl. 1929 II, S. 1263.)

S. 1604. R. G. W. Norrish: Photochemisches Gleichgewicht bei Stickstoffperoxyd. III. Teil. Ein Vergleich der thermischen, photochemischen und elektrischen Zersetzung.

Helv. Chim. Acta 12 (1929), S. 450. Fr. Ebel und E. Bretscher: Untersuchung der gegenseitigen Abhängigkeit der Atombindungen. Wärmetönung der Reaktion: $2\,PF_3 + O_2 = 2\,POF_3$. Beschreibung des neuen Gascalorimeters. III. Mittlg. Über die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 689.)

S. 512. V. Kohlschütter: Topochemische Reaktionen.

Compt. rend. 188 (1929), S. 1289. Le Marchands: Über die Gleichgewichtskonstante bei doppelter Umsetzung in wässeriger Lösung. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 690.)

Colloid Sympos. Monogr. 6 (1928), S. 53. F. B. Kenrick und F. J. Giffen: Wirkung von adsorbiertem Wasser auf die elektrische Leitfähigkeit von Pulvern. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 844.)

Annual Reports Progress Chemistry 25 (1929), S. 323. E. K. Rideal und O. H. Wansbrough-Jones: Katalyse. Fortschrittsbericht. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 827.)

Journ. russ. phys. chem. Ges. 61 (1929), S. 131. E. Alexejewsky und A. Awgustinik: Einfluß einiger chemischer und physikalischer Faktoren auf die Aktivität der Kohle. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 706.)

Journ. angew. Chem. Russ. 1 (1928), S. 182. E. Alexejewsky: Zur Frage der Anwendbarkeit der thermischen Methode z. Bestimmung des technischen Wertes von Adsorptionsmaterialien. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 708.)

2 (1929), S. 21. A. Okatow: Kolloide Kieselsäure und ihre Adsorptionsfähigkeit. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 707.)

Roczniki Chemji 9 (1929), S. 246. W. Swietoslawski und J. G. Zawidzki: Über die Anwendung der reduzierten Gleichungen in der chemischen Kinetik. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 691.)

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. B 2 (1929), S. 282. G. Bredig und Ad. Stark: Topochemie der Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds und p_H-Wert bei Pulsation.

B 3, S. 167. A. Balandin: Spaltungsreaktionen bei der Hydrierungskatalyse in Gegenwart von Nickel.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), Nr. 9. Vorträge von der Bunsentagung Mai 1929 Berlin.

S. 549. O. Warburg: Über die chemische Konstitution des Atmungsfermentes.

S. 555. M. Volmer: Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse.

S. 573. G. M. Schwab und E. Pietsch: Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments. Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. III.

S. 590. W. Frankenburger und K. Mayrhofer: Studien über atomar verteiltes Eisen. Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenkatalyse.

S. 602. J. P. Wibaut: Über die Anlagerung von gasförmigem Halogenwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Einfluß von Kontaktsubstanzen.

S. 605. G. M. Schwab und H. Schmidt: Neuere Messungen über katalytischen Ammoniakzerfall.

S. 610. A. Lottermoser und W. Eichler: Die Katalyse des H_2O_2 durch Wolfram.

Digitized by Google

S. 612. F. F. Nord und J. Weichherz: Untersuchungen über den Mechanismus der Enzymwirkung.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 2203 und S. 2213. J. C. Pope, F. J. Dykstra und G. Edgar: Oxydation in Gasphase von isomeren Oktanen. II. Oktane mit verzweigten Ketten. III. Einwirkung von Tetraäthylblei.

S. 2449. H. Adkins und P. E. Weillington: Verstärkerwirkung mit Oxydkatalysatoren bei der Zersetzung von Alkoholen.

Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1205. J. W. Baker: Mechanismus der tautomeren Umwandlung und der Einfluß der Struktur auf Beweglichkeit und Gleichgewicht. IV. Mechanismus der Säurekatalyse bei der Umwandlung von N_2-Derivaten von Tetraacetylglucose. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 984.)

S. 1727. R. P. Donnelly und C. N. Hinshelwood: Vereinigung von H_2 und O_2 an Platin.

S. 1804. J. V. S. Glass und C. N. Hinshelwood: Monomolekulare Zersetzung einiger Äther im Gaszustande.

S. 1815. J. V. S. Glass und C. N. Hinshelwood: Homogene Katalyse einer Gasreaktion. Kinetik der katalytischen Zersetzung von Isopropyläther.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Ztschr. anorg. allg. Chem. 182 (1929), S. 97. R. Schenck, Th. Dingmann, P. H. Kirscht und H. Wesselkock: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. 8. Mittlg.

Brennst.-Chem. 10 (1929), S. 337. H. Tropsch und H. Koch: Über das synthetische Benzin aus Wassergas.

Monatshefte 52 (1929), S. 23. A. Kailan und A. Schachner: Veresterungsgeschwindigkeit von Fettsäuren mit äthylenglykolischer HCl. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 715.)

Metallbörse 19 (1929), S. 1741. A. Ullrich: Die Herstellung von Dimethyläther aus Oxyden des Kohlenstoffs durch katalytische Hydrierung.

Journ. Physic. Chemistry 33 (1929), S. 1235. E. C. Gilbert: Studien über Hydrazin:

$$N_2H_5^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + N_2H_4.$$

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 2157. J. O. Halford: Katalytische Zersetzung von Triarylmethylcarbonaten in Gegenwart von Kupfer.

S. 2163. Joh. S. Buck, S. S. Jenkins: Katalytische Reduktion von α-Diketonen und ihren Abkömmlingen.

Transact. of the Faraday-Soc. 25 (1929), S. 446. G. Williams: Katalytische Aktivität von geschmolzenem Zinn. Die relative Aktivität von Zinn und seiner Oxyde als Katalysatoren für die Reduktion von dampfförmigem Nitrobenzol.

Journ. Soc. chem. Ind. 48 (1929), S. 93T. J. R. Campbell: Die Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren auf den Verlauf der Oxydation von Methan mittels Sauerstoff. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 851.)

Helv. Chim. Acta 12 (1929), S. 637. H. Rupe und B. Pieper: Beiträge zur katalytischen Hydrierung der Cyanverbindungen; die Reduktion des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-Esters, des Benzoyl-cyan-essigesters und des Benzyliden-cyan-essigesters. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1009.)

Ind. Eng. Chemistry 21 (1929), S. 564. G. A. Perley und W. P. White: Oxydation von Ammoniak aus rohen Nebenproduktflüssigkeiten. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1246.)

Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas-Wasserfachmännern 9 (1929), S. 161. P. Schläpfer und M. Brunner: Beiträge zur Kenntnis von Verbrennungsvorgängen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1365.)

Colloid Symposium Monograph. 6 (1928), S. 283. H. N. Holmes und R. C. Williams: Die gleichmäßige Verteilung von Katalysatoren in porösen festen Stoffen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 827.)

Bull. Inst. phys. chem. Res. 2 (1929), S. 50. T. Kusuma und Y. Uno: Über den Nickelkatalysator. I. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1256.)

Fra.

BÜCHERSCHAU.

Industrial Carbon. Von **C. C. Mantell** (Industrial Chemical Monographs, D. von Nostrand Comp., New York 1928, 410 S., $ 4,50).

Die Monographie stellt eine ausgezeichnete knappe Übersicht über das weite Gebiet der industriellen Anwendungen der Kohle mit Ausnahme ihrer Verwertung als Brennmaterial dar. Dabei werden unter der Bezeichnung Kohle alle die Produkte verstanden, die entweder elementarer Kohlenstoff sind oder in der Hauptsache aus ihm bestehen oder deren industrielle Bedeutung auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften des elementaren Kohlenstoffs, den sie enthalten, oder aus dem sie hergestellt werden, beruht.

Von den einzelnen Abschnitten seien erwähnt: Diamant, Natürlicher Graphit, Künstlicher Graphit, Graphit-Schmelztiegel, Graphit für Gießformen und andere Zwecke, Ruß, Kohle für schwarze Farben, Knochenkohle, Aktive Kohle, Lichtbogenkohle, Kohlenbürsten für Dynamos, Betriebskohlen usw. Sehr ausführlich ist das hier besonders interessierende Kapitel über Elektrodenherstellung gehalten. Den Schluß der sehr empfehlenswerten und gut ausgestatteten Monographie bildet eine Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs mit zahlreichen Literaturangaben.

Friedrich Müller.

Kolloidchemie, Bd. VI. Von **Ed. Liesegang.**

Von den im Verlage Th. Steinkopff, Dresden, von Ed. Liesegang herausgegebenen wissenschaftlichen Forschungsberichten ist der vom Herausgeber selbst bearbeitete Band VI, Kolloidchemie, bereits in zweiter, völlig umgearbeiteter und stark erweiterter Auflage erschienen

Digitized by Google

(Preis geheftet 8,00 M. gebunden 9,50 M.), ein Beweis für die starke Nachfrage gerade nach diesem Bande. Daß aber eine völlige Neubearbeitung und starke Ergänzung des Berichtes nötig war, zeigt deutlich, wie eifrig auf dem Gebiete der Kolloidchemie gearbeitet wird. Die verdienstliche Arbeit des Verfassers, die ein zuverlässiger Führer in der neueren und neuesten Literatur ist, bietet allen, die kolloidchemisch arbeiten, eine große Erleichterung für ihre Literaturstudien. Lottermoser.

Studies on Oxidation-Reduction I — X. Herausgegeben von Stoff of the Division of chemisky hygienie laporatory. **United States Public Health Service (Mansfield Clark)** (U. S. A., government printing office, Washington 1928, 363 S.).

Der durch seine instruktive Monographie über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auch in Deutschland weithin bekannt gewordene Verf. hat in der vorliegenden Schrift seine in der Public Health Reports erschienenen und für viele schwer zugänglichen Veröffentlichungen über Oxydation-Reduktion zusammengefaßt. Diese — zurückgehend auf bakteriologische bzw. biologische Untersuchungen Gillespies — behandeln die Beziehungen zwischen den Elektrodenpotentialen verschiedener organischer Verbindungen im Gleichgewicht mit ihren Reduktionsprodukten und der Oxydations-Reduktionsintensität solcher Systeme. Vorangestellt sind zwei einführende Abschnitte über Oxydations-Reduktions-Gleichgewichte und die theoretischen Beziehungen zwischen Reduktionspotential und p_H.

Alle Interessenten an diesem Gebiet — Physikochemiker und Organiker — werden vom Studium der vorzüglichen Monographie viele Anregungen erhalten.

Friedrich Müller.

Große Naturforscher. Eine Geschichte der Naturforschung in Lebensbildern. Von Professor Dr. **Philipp Lenard,** Heidelberg. Mit 67 teils ganzseitigen Bildnissen. Geh. 10,— RM., Leinen 12,— RM. J. F. Lehmanns Verlag, München.

Darstellungen der Entwicklung der Naturwissenschaften und Lebensbeschreibungen großer Naturforscher gibt es eine ganze Anzahl. Philipp Lenard, der große Heidelberger Physiker und Nobel-Preisträger hat diesen Büchern gegenüber etwas ganz Neues geschaffen. Als Geistesverwandter der großen Forscher hat er sich in die Lebensschicksale und Forschungsweise derjenigen vertieft, auf deren Leistungen die Naturerkenntnis und das Weltbild der Gegenwart beruht. Ihm geht es bei der Darstellung der großen naturwissenschaftlichen Gedanken und Erkenntnisse nicht um ihre Bedeutung für die Zivilisation, die Technik, den sogenannten Fortschritt, sondern um ihre tiefere Bedeutung für die Gesittung, die Kultur, für die Erkenntnis der Welt und der Stellung des Menschen in ihr. So ist seine Darstellung in erster Linie eine Ideengeschichte der Naturwissenschaft von Pythagoras und Euklid bis zu Hertz und Hasenöhrl. (Behandelt sind u. a. Ampère, Bunsen, Descartes, Darwin, Faraday, Fraunhofer, Galilei, Helmholtz, Kepler, Kopernikus, Leibniz, Leonardo da Vinci, Pascal, Tyndall, Volta, Watt).

Ist auch die Darstellung der Forschung und ihrer Ergebnisse die Hauptsache, so treten doch die großen Persönlichkeiten nicht zurück, gerade mit ihrem Leben und Wirken wird ja ihre Lehre entwickelt. Und besonders groß ist Lenards Freude jedesmal, wenn ein großer Forscher auch als großer Mensch und als ein Vorbild für alle Zeiten erfunden wird.

Das Buch wendet sich an einen weiten Kreis, deshalb sind nur die größten Bahnbrecher der naturwissenschaftlichen Erkenntnis behandelt, nur solche, die wirklich ursprüngliche Leistungen von allgemeiner Wichtigkeit aufzuweisen haben. Die Größe der inneren und äußeren Schwierigkeiten, die sie zu überwinden hatten und die Größe ihres Charakters war ein wichtiger Prüfstein für die Auswahl. Eine besondere Bereicherung des Werkes sind die wundervollen Bildnisse. Die ehrfürchtige Betrachtung dieser Gelehrtenköpfe, die von Sorgen, Kampf und begeistertem Glauben an ihre Ideen zeugen, bedeutet für jeden, der wahre Größe versteht, eine wirkliche Erbauung, die Versenkung in eine Welt, die weit entfernt liegt von der heutigen Jagd nach Erwerb.

So ist das Buch von Lenard ein unvergänglich schönes Denkmal für die großen Forscher, gleichzeitig aber ein flammendes Mahnzeichen für alle die, die heute und in Zukunft die Geheimnisse des Weltalls zu erforschen suchen. In den Lebensbildern ihrer großen Vorgänger werden sie Kraft, Mut, Wille und Ehrfurcht für ihr eigenes Schaffen und Forschen finden.

Academicus. Deutscher, Österreichischer, Sudetendeutscher und Schweizer Hochschulführer, amtliches Auskunftsbuch für Hochschulstudienfragen und akademische Berufsberatung, 7. Ausgabe, bearbeitet im Sächsischen Akademischen Auskunftsamt für Studien- und Berufsfragen Leipzig, hrsg. vom Leiter, Regierungsrat **Dr. A. Köhler.**

Preis: mit Anhang: „Das Studium an den Sächsischen Hochschulen" 2,30 RM.

Preis: mit Sondermappe: „Aufklärungsblätter über die akademischen Berufe" 5,30 RM.

Der „Academicus" ist soeben in neuer und erweiterter Form erschienen. In dem ersten Teil „Hochschulwesen" sind zu den reichsdeutschen und österreichischen noch die sudetendeutschen und schweizerischen Hochschulen neu aufgenommen worden. Dieser Teil gibt sicheren Aufschluß über die allgemeinen Studienbedingungen an allen Hochschulen (Universitäten, Technischen-, Handels-, Tierärztlichen-, Landwirtschaftlichen-, Forstlichen Hochschulen, Bergakademien und sonstigen Hochschulen).

Als Deutscher, Österreichischer, Sudetendeutscher und Schweizer Hochschulführer ist das vom Sächsischen Akademischen Auskunftsamt für Studien- und Berufsfragen bearbeitete Handbuch „Academicus" in siebenter Ausgabe für das Jahr 1929 erschienen. Die Hinzunahme der sudetendeutschen und der schweizerischen Hochschulen gibt diesem Hochschulführer damit fast ganz die vollständige Berücksichtigung aller akademischen Lehreinrichtungen in Mitteleuropa. Er gibt Aufschluß über die verschiedenen Hochschulen nach Umfang und Lehrkörper, ferner für die reichsdeutschen Studenten über die wirtschaftlichen Erleichterungen, außerdem über Studienkosten, Zulassungsbedingungen und Examensmöglichkeiten. Ein Abschnitt ist auch der Hochschul- und Berufsstatistik gewidmet.

Der zweite Teil des Führers „Akademischer Berufsberatung und Berufskunde" enthält Angaben über die meisten akademischen Berufe auf Grund der berufskundlichen Arbeit des Auskunftsamts unter Leitung von Regierungsrat Dr. A. Köhler. Graphische Darstellungen über die einzelnen Laufbahnen unterstützen die Ausführungen, die noch durch die dem Führer beigegebene Sondermappe mit Aufklärungsblättern über die akademischen Berufe ergänzt wird. Der Führer erleichtert zweifellos auch im Einzelfall die Orientierung und zeugt von sehr sorgfältiger Arbeit. (Hochschulbeiträge)

The Fundamentals of Quantitative Analysis. By **Walter C. Blasdale,** Professor of Chemistry in the University of California at Los Angeles. Third Edition, D. Van Nostrand Comp., Inc., New York 1928, Dollar 3,75.

Das Buch ist die zum größten Teil umgeschriebene und stark erweiterte 3. Auflage der 1914 zum ersten Male erschienenen „Principles of Quantitative Analysis" des gleichen Verfassers. Ein Unterrichtsbuch, stellt es sich die Aufgabe, außer den praktischen auch die theoretischen Grundlagen der quantitativen Analyse zu vermitteln. Demgemäß bringt der Verf. in den theoretischen

Digitized by Google

Abschnitten die Fundamentalgesetze der Chemie, wie sie bei uns in den Vorlesungen über Allgemeine und Anorganische Chemie oder über Anorganische Experimentalchemie und über Physikalische Chemie behandelt werden, und in den praktischen Arbeitsanweisungen müht er sich, das *A* Paul Jannachs zu geben. Das dabei vorgewiesene Arbeitsprogramm für einen Jahreskurs analytisch-quantitativen Hochschulstudiums, der auf einen gleich langen Kurs vorbereitender chemischer Arbeiten folgt, ist gewiß plan- und sinnvoll. Auch nach der technisch-praktischen Seite verspricht es gute Lehrerfolge. So sind als Übungsaufgaben auch vorgesehen z. B. die Gehaltsbestimmungen in technischen Produkten und Handelschemikalien; bei natürlichen Sulfiden, wie Pyrit, wird der beim Rösten ausnutzbare Sulfidschwefel von dem Verwitterungs- und evtl. Gangart-Sulfatschwefel analytisch unterschieden, und Messing wird nicht lediglich als Legierung von Kupfer und Zink, sondern als stets bleihaltig analysiert. Somit erscheint die praktische Grundlage dieser quantitativen Analyse bemerkenswert breit angelegt und recht fest gefügt. Zur theoretischen Grundlage sei indes die Anmerkung gemacht, daß zwar die Kenntnis der Grundgesetze der physikalischen Chemie selbstverständliche Vorbedingung für jegliche analytische Betätigung ist, daß es aber außerdem noch eine Theorie der Analytischen Chemie gibt. Zur Theorie der quantitativen Analyse z. B. gehört es, daß sich die Trennung zweier Stoffe *A* und *B*, wenn beide hälftig, oder wenn sie zu 99% *A* und 1% *B* oder drittens zu 1% *A* und 99% *B* im Gemisch vorhanden sind, in drei analytische Probleme mit ganz verschiedenen Lösungswegen aufteilt. Solche Grundlagen der quantitativen Analyse finden sich in dem Buch nur wenig. Demzufolge ist auch die Vorarbeit der qualitativen Analyse, die einzig imstande ist, den zu beschreitenden Weg zu weisen, nicht erörtert. Immerhin aber werden, in Übersehung dessen, daß angezogene Namen deutscher Forscher zuweilen entstellt sind, im Arbeitsprogramm des Blasdaleschen Buches Laboratorien Technischer Hochschulen vielfach Übereinstimmung mit ihren Ausbildungsgrundsätzen finden und Universitätsinstitute hie und da Anregungen für die so lebhaft geforderte Reform der Chemiker-Ausbildung gewinnen können. Wilke-Dörfurt.

Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen. Von Prof. Dr. **G. Jander** und Dr. **O. Pfundt**, 72 Seiten, 36 Abbildungen („Die chemische Analyse" herausgegeben von Dr. B. M. Margosches, Bd. 26.). F. Enke, Stuttgart. Geh. 6,80 M., geb. 8,60 M.

Der Zweck dieses Buches ist die Anwendung der Leitfähigkeitstitration durch Einführung einer visuellen Meßmethode zu erweitern und zum Gebrauche der dafür erforderlichen Meßinstrumente anzuleiten.

Dieses Ziel ist durch die klare, ausführliche und doch knappe Darstellung der technischen Einzelheiten der Apparatur und ihrer Bedienung und die guten Abbildungen entschieden erreicht.

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Leitfähigkeitstitration und der Messung der Leitfähigkeit wird die Apparatur und die verschiedenen Durchführungen der visuellen Titration beschrieben; als Gleichrichter wird vornehmlich das Thermokreuz gewählt. Es folgen nun Beispiele aus der konduktometrischen Maßanalyse an denen der Gebrauch der Apparatur noch weiter erläutert wird. Ausführlich wird die Kalium-Titration mit Natriumperchlorat beschrieben. Der Anhang bringt Hinweise und Anregungen auf einige weitere noch systematisch zu untersuchenden Anwendungen und eine Apparatur mit Synchrongleichrichtung.

H. Kogert.

Photochemische Versuchstechnik. Von **I. Plotnikow.** 2. erweiterte, auf photomechanischem Wege hergestellte Auflage, Leipzig 1928, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Geh. 20,— M., geb. 21,60 M.

Die photochemische Versuchstechnik ist die zweite erweiterte Auflage des gleichnamigen, zuerst im Jahre 1911 erschienenen Buches und, wie der Verfasser hervorhebt, aus Ersparnisrücksichten auf photomechanischem Wege von der ersten Auflage vervielfältigt. Diese Art der Herstellung brachte es mit sich, daß die wesentlichen Teile unverändert übernommen werden mußten und nur durch einige Zusätze ergänzt werden konnten. Wenn der Verfasser auch für die nächste Auflage eine Umarbeitung des ganzen Werkes in Aussicht stellt, so wäre zu überlegen gewesen, ob diese nicht vielleicht besser schon jetzt hätte vorgenommen werden sollen. Der unveränderte Abdruck eines Werkes, das der Verfasser selbst bei seinem ersten Erscheinen, wenn auch nicht ganz mit Recht, als „ein neues Werk auf einem ganz unbekannten Gebiet" bezeichnete, bringt nach achtzehnjähriger, von vielen Seiten geförderter Entwicklung Gefahren mit sich, die hier recht merkbar in die Erscheinung treten.

Ein Beispiel hierfür ist z. B. der Abschnitt über Röntgenröhren, von dem Verfasser als „Röntgenlampen" bezeichnet, eine Art der Bezeichnung, die zu den Ausdrücken „weiche" und „harte Lampen" führt und, wie mehrfach die von dem Verfasser gewählte Art der Ausdrucksweise, zu Bedenken Anlaß gibt.

Wenn auch die Abweichungen von eingeführten und uns geläufigen Bezeichnungen zum Teil vielleicht bewußt die Trockenheit der Materie bekämpfen sollen, so können sie doch nicht alle als glücklich bezeichnet werden und führen zu Mängeln der Darstellung, die die Brauchbarkeit des Buches, besonders als Lehrbuch, wesentlich beeinträchtigen. Hierher gehören unter anderem die zahlreichen elektrischen, lichtelektrischen und sensitometrischen Bezeichnungen, die schon dem Stande von 1911 nicht immer entsprachen, zur Gegenwart aber vielfach auch in den neuen Zusätzen nicht mehr passen. Auch in der Auswahl des Stoffes macht sich eine ausgesprochene subjektive Einstellung geltend, die, in gewissem Grade begrüßenswert, mehrfach das wünschenswerte Maß überschreitet und zur ausgesprochenen Einseitigkeit wird, wie bei der Darstellung des einen Ultraviolett-Spektrographen, des einen Belichtungsmessers oder des Thermophotometers.

Von den stehengebliebenen veralteten Kapiteln wurde das über Röntgenröhren bereits erwähnt, bei denen Elektronenröhren noch nicht bekannt sind. Ähnlich sind die Abschnitte über Quecksilberquarzlampen, deren eigentliches Wesen aus der Darstellung nicht hervorgeht, sowie über Photozellen oder über elektrische Meßinstrumente. Ebenso fehlt der Gebrauch der Desensibilisatoren, alle Schwärzungsmesser, besonders die Registrierphotometer, das Wasserstoffrohr als Ultraviolett-Lichtquelle und vieles andere mehr, das notwendig gewesen wäre, während sowohl im Text wie in den Abbildungen manches stehengeblieben ist das entbehrbar war. Die Darstellung des Weber-Fechnerschen Gesetzes dürfte auch schon früher nicht ganz zutreffend gewesen sein.

Durch einige Zusätze hat der Verfasser versucht, sein Buch dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft anzupassen. Der erste Zusatz betrifft Lichtthermostaten des Verfassers, der zweite Energiemessungen. Die neueren Arbeiten über den Schwarzschildexponenten, hier „Schwärzungskonstante", bleiben unberücksichtigt; dafür ist ein ganzes Kapitel dem „Justophot-Belichtungsmesser" gewidmet, während andere gleichwertige oder überlegene Belichtungsmesser nicht erwähnt werden. In dem neuen Kapitel über „Ultraviolett-Lichtquellen großer Intensität" wird den Görz-Beck-Kohlen eine „Intensität bei 300 A von vielen Hunderten von Millionen Hefnerkerzen im sichtbaren Licht" nachgerühmt.

Das Urteil über das vorliegende Buch läßt sich dahin zusammenfassen, daß es dem Fachmann eine Reihe von wertvollem Material bietet, dem Lernenden aber weder ein ganz vollständiges noch ein ganz einwandfreies Bild der Materie zu vermitteln geeignet ist. Die für die nächste Auflage in Aussicht gestellte Umarbeitung dürfte auch die neuen Kapitel nicht unberücksichtigt lassen. Lehmann.

Digitized by Google

Die anisotropen Flüssigkeiten. Tatsachen und Theorien. Von **C. W. Oseen.** Fortschritte der Chemie, Physik und physikalische Chemie. Bd. 20, Heft 2. Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger, Berlin W 35. 6,80 M.

Das Buch enthält zu einem überwiegenden Prozentsatz die Gegenüberstellung der Theorien von Born einerseits und Oseen (dem Verfasser) andererseits. Beide Theorien gehen von der Boseschen Schwarmhypothese aus, zu der Born bekanntlich die auf anderen Gebieten der theoretischen Physik bewährte Vorstellung von elektrischen Dipolen hinzugefügt hat, während Oseen, nach seinen eigenen Worten, lediglich die mathematisch-physikalische Beleuchtung der Boseschen Hypothese geben will. Die generellen Einwände gegen die Bosesche Hypothese, die z. B. von W. Voigt erhoben sind, treffen demnach beide Theorien, sowohl die Bornsche wie die Oseensche. Der Verfasser versucht (auf S. 14) die Voigtschen Einwände ziemlich kurz abzutun und als ein „reines Mißverständnis" zu bezeichnen.

Das Buch hat einen verhältnismäßig geringen Umfang, etwa 90 Seiten. Man kann daher nicht erwarten, daß das gesamte sehr reichliche Tatsachenmaterial restlos angeführt wird. Offenbar kam es dem Verfasser wesentlich mehr auf die Theorie an. Der Referent hätte gewünscht, daß an manchen Stellen die Theorien und Hypothesen von den Tatsachen deutlicher getrennt wären, als es nach seiner Meinung der Fall ist. Doch tut dieser Umstand dem Buch, das als eine Bereicherung der Literatur dieses Gebietes zu bezeichnen ist, keinen wesentlichen Abbruch. K. Herrmann.

Elektrizität und Eiweiße, insbesondere des Zellplasmas. Von **Hans Pfeiffer** (Bremen). (Bd. 21 der Wissenschaftl. Forschungsberichte. Naturw. Reihe von Raph. Ed. Liesegang.) 130 S. Dresden, Theod. Steinkopff. Geh. 10,— M., geb. 11,50 M.

Auf einem kleinen Raum ist hier das Material des ablaufenden Jahrzehnts über die Elektrochemie und -physik des Protoplasmas gesammelt und bewertet. Pfeiffer sondert aus der Vielfältigkeit des lebendigen Geschehens die nichtelektrischen Faktoren nicht aus, sondern schreibt den chemischen, adsorptiven, osmotischen Deutungen grundsätzlich Gleichberechtigung zu, glaubt aber, daß der künftige Ausbau der Molekular- und Kolloidphysik „die außerelektrischen Ursachen des Lebensprozesses vielleicht dem elektroenergetischen Verhalten subordinieren wird". Die kleinsten dem Eyperiment zugänglichen Einheiten der Zelle nennt er Elektrosomen. Diese sind die Träger der elektrischen Ladungen der Zelle. Während die ersten zwei Jahrzehnte des laufenden Jahrhunderts noch ganz unter dem Bann der umwälzenden Ergebnisse der Ionenphysik standen, setzten im dritten Jahrzehnt Bestrebungen ein, auch die größeren Korpuskeln, die undissoziierten Moleküle, die Kolloide und die in die Sichtbarkeitsgrenze unserer Mikroskope hineinwachsenden Mikrosomen auf Grund der neugewonnenen Erkenntnisse zu untersuchen. Ausführlich behandelt sind die Donnan-Gleichgewichte, denen zur Zeit von den Biochemikern eine sehr große Bedeutung zugeschrieben wird. Besonders glücklich ist die Darstellung der Resultate der Pauli-Schule über die Ionisierung der Eiweiße, ferner die neuesten Feststellungen der isoelektrischen Punkte der Biokolloide, die in einer Übersichtstabelle vereinigt sind, schließlich die Aufsuchung der acidifikatorischen Gleichgewichte (Robbinseffekt). Die lebenden Zellen sind nicht nur durch scharfe elektrische Konstanten in ihrem Inneren charakterisiert, sie erzeugen auch außerhalb des Plasmas in ihrer wäßrigen Umgebung eine charakteristische Acidität. Die Monographie enthält eine umfassende Gesamtübersicht und im Anhang einen Auszug des Kurses über Bioelektrostatik, der im Herbst 1928 in Basel abgehalten wurde. Wer nicht in der Lage ist, sich über diese Dinge an der Hand der Originalarbeiten zu informieren, erhält in der Pfeifferschen Darstellung alle wessentlichen Ergebnisse der letzten zehn oder fünfzehn Jahre in leicht zugänglicher Form. R. Keller (Prag).

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von **W. Wien** und **F. Harms,** unter Mitarbeit von **H. Lenz.** Band 15. Radioaktivität v. **K. W. F. Kohlrausch.** XIV u. 885 S. Mit 285 Abb. Gr. 8° Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig. 1928. Preis: br. RM. 79.— geb. RM. 81.—

In diesem Bande kann man eine Darstellung des auch für die Chemie grundlegend wichtigen Spezialgebietes der Radioaktivität begrüßen, die dem Titel des Sammelwerkes vollkommen entspricht. Es ist hier wirklich der experimentelle Tatbestand Hauptinhalt, und aus diesem Tatbestand sind es die physikalischen Züge, denen das Hauptgewicht verliehen wird. Die Darstellung ist als vorbildlich zu bezeichnen; sie ist gründlich, kritisch, objektiv und durch besonders klare Figuren unterstützt. Es gibt bekanntlich mehrere in ihrer Art ausgezeichnete größere Werke über Radioaktivität. Man erkennt jedoch bald, daß dem Werk von Kohlrausch eine besondere Note zukommt, die es als wirklich wertvolle Bereicherung der zusammenfassenden Literatur über Radioaktivität kennzeichnet.

Das Schwergewicht des Werkes liegt in einer umfassenden Schilderung der radioaktiven Strahlung; genau drei Viertel des Textes sind zu etwa gleichen Teilen den γ-Strahlen (II. Kap.), der β-Strahlung (III. Kap.) und der α-Strahlung (IV. Kap.) gewidmet. In diesen klar gegliederten Monographien findet der Leser eine gewissenhafte Beschreibung der physikalischen Tatsachen, die in einer streng sachlichen Diskussion ihrer quantitativen Sicherheit gipfelt. Dieser stets im Vordergrund stehende Gesichtspunkt der quantitativen Kritik führt zu vielen Bemerkungen über die Versuchstechnik; die Besprechung der einzelnen Versuchsanordnungen nimmt demgemäß einen verhältnismäßig breiten Raum ein und birgt eine Fülle wertvoller experimenteller Erfahrung und Kritik. Die Rückstoßstrahlung (Kap. V) sowie diejenigen Wirkungen der Strahlung (Kap. VI), die nicht zu irgendeinem quantitativ brauchbaren Erkennungsmittel der Strahlung oder zur Messung ihrer Energie herangezogen werden können, werden in kurzen Abschnitten behandelt, die mit Literaturangaben reichlich versehen sind. Anwendung der Radioaktivität gehören verständlicherweise nicht zum Bereich dieser Darstellung. Kap. VII bespricht die Gesetzmäßigkeiten der Umwandlungen, Kap. VIII die Meßmethoden der Radioaktivität. Die Beschreibung der radioaktiven Substanzen (Kap. IX) ist ein Auszug aus dem Standardwerk von Meyer u. Schweidler, mit Genehmigung der Autoren. Besonderes Interesse beansprucht das letzte Kapitel X: Der Atomkern. Hier handelt es sich um die tiefer begründete Einordnung der Zerfallserscheinung in eine Theorie der Atomkernstruktur und Verf. trägt insbesondere sorgsam das heute noch ziemlich neue und oft auch noch nicht allgemein anerkannte Material über die Zertrümmerung von Atomkernen und über die empirischen Gesetzmäßigkeiten der Kerneigenschaften zusammen, um das Kapitel mit der programmatischen Aufforderung zu schließen: Vertiefung der quantitativen Kenntnisse! —

Die Sorgfalt und die dem Benützer so nützliche Umsicht der Verfasser dokumentiert sich schließlich in dem besonders schönen Registermaterial. — Das Buch von Kohlrausch stellt somit für alle in dem radioaktiven Gebiete Tätigen und an ihm Interessierten ein Hilfsmittel dar, das — innerhalb der seinem tatsächlichen Inhalt gezogenen Grenzen — als vollkommen gelten kann und den Referenten in die angenehme Lage versetzt, mit einer rückhaltlosen Empfehlung schließen zu können.

L. Ebert.

Digitized by Google

Von den Kohlen und den Mineralölen. Ein Jahrbuch für Chemie und Technik der Brennstoffe und Mineralöle. 1. Bd. 1928. Herausgegeben von der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie des Vereins Deutscher Chemiker. Berlin 1929. Verlag Chemie. 260 Seiten gr. 8° mit 65 Abbildungen. Preis 15,— M, gebunden 17,— M.

Es ist ein guter Gedanke, im vorliegenden Bande die Vorträge zu vereinigen, die auf der Dresdener Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in der von A. Spilker geleiteten Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie gehalten wurden. Die Verhandlungen dieser Gruppe standen auf bemerkenswerter Höhe und gaben ein sehr fesselndes Bild vor allem von den großen Problemen, die die Durchführung der Braunkohlenverschwelung stellt. Daneben kamen auch Steinkohle, Steinkohlenkoks[1]) und die Verwertung der Koksofengase nicht zu kurz, während die Mineralöle nach der Seite ihrer Anwendung als Isolierstoffe behandelt und auch die Frage der Synthese der Öle berührt wurde. Die Vortragsform der Aufsätze gestaltet die Darstellung lebendig und anregend, wozu auch die — freilich gekürzte — Wiedergabe der vielfach sehr lehrreichen Diskussion beiträgt. Der ganze Inhalt des Buches führt somit in ausgezeichneter Weise mitten hinein in die wissenschaftliche und technische Arbeit, mit der die deutschen Chemiker an der Förderung der Probleme der Energieversorgung und -verteilung mitwirken. Dadurch wird das Buch nicht nur dem Fachmann sondern auch fernerstehenden Kreisen der Chemiker und Ingenieure wertvolle Belehrung und Anregung aus den Erfahrungen erster Fachkenner bieten und sich sicherlich einen ausgedehnten Leserkreis erwerben, der den Herren, die diese Herausgabe der Vorträge veranlaßt und überwacht haben, Herren A. Spilker und F. Frank, für ihre Mühe lebhaften Dank zollen wird. F. Foerster.

Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften. Nr. 228. **Das Wiensche Verschiebungsgesetz** von **W. Wien. Die Verwirklichung des schwarzen Körpers** von **W. Wien** und **O. Lummer.** Herausgegeben von M. v. Laue, 67 Seiten, mit einem Bildnis von W. Wien. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1929. Kart. 3,80 M.

Der vorliegende Band von Ostwalds Klassikern enthält zunächst einen Wiederabdruck der beiden grundlegenden Arbeiten von Wien: „Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie“ (Berl. Sitzungs. ber. 1893. S. 55) und: „Temperatur und Entropie der Strahlung“ (Wied. Ann. 52. 132. 1894). Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß die beiden klassischen Arbeiten durch diesen Neudruck hervorgehoben und leicht zugänglich gemacht werden. Das Wiensche Verschiebungsgesetz, das, wie Ehrenfest sich einmal ausdrückte, unerschüttert inmitten der Quantenbrandung steht, wird der jüngeren Generation meist aus Lehrbüchern bekannt; die Lektüre der Originalabhandlungen ist aber außerordentlich reizvoll und jedem zu empfehlen, zumal sie durch die von M. v. Laue herrührenden, am Schluß der Arbeiten zusammengestellten Anmerkungen sehr erleichtert wird.

Als dritte Abhandlung ist in dem Bändchen die Arbeit: W. Wien und O. Lummer: „Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper“ (Wied. Annaleu 56, 451 (1895)) abgedruckt. Diese Arbeit enthält die ersten Angaben über die experimentelle Verwirklichung eines schwarzen Körpers und ist grundlegend geworden für alle weiteren experimentellen Untersuchungen über die Strahlungsgesetze. Durch die Herstellung eines schwarzen Körpers wurde die experimentelle Prüfung dieser Gesetze ermöglicht. Diese Prüfung führte wenige Jahre später zur Erkenntnis der Unmöglichkeit, auf klassischer Grundlage das Gesetz der spektralen Energieverteilung eines schwarzen Körpers abzuleiten, und wurde damit der Anstoß zur Entwicklung der Quantentheorie. Aber nicht nur für die reine Physik, sondern auch für die Entwicklung der Lichttechnik bedeutete die Verwirklichung eines schwarzen Strahlers einen ganz entscheidenden Fortschritt. Die kurze Wien-Lummersche Arbeit erinnert, wie der Herausgeber im Vorwort sagt, an das Ei des Columbus, macht aber gerade durch die geniale Einfachheit des Gedankens einen starken Eindruck. — Das ganze Bändchen gibt kurz einen äußerst interessanten Einblick in die Entstehungszeit der Strahlungsgesetze.

Senftleben.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. System 59: Eisen. Teil A: Lieferung 1, 1929. 226 S. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin. Preis 33.— M., Subskriptionspreis 26.— M.

Der Band „Eisen“ von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie erscheint in zwei getrennten und für sich paginierten Teilen A und B, und zwar wird der Teil A die Abschnitte: Geschichtliches, Vorkommen, das Metall und seine Legierungen, Teil B die Verbindungen des Eisens behandeln. Diese beiden Teile werden im ganzen ca. 100 Bogen stark werden und in einzelnen, rasch aufeinanderfolgenden Teillieferungen von je 10 bis 15 Bogen herauskommen, um den Interessenten die einzelnen Abschnitte möglichst schnell zugängig zu machen. Die erste Lieferung, die soeben erschienen ist, umfaßt die Abschnitte: Geschichtliches, Vorkommen und Darstellung reinen, wasserstofffreien Eisens.

Aus den vorläufigen Mitteilungen zu Eisen Teil A sei folgendes angeführt:

„Die überragende Bedeutung, die dem Metall Eisen im wirtschaftlichen Leben aller Völker seit den ältesten Zeiten her zukommt, mußte in einer besonderen Art der Darstellung zum Ausdruck kommen. In dieser Hinsicht ergaben sich für die Behandlung des Stoffes neue Probleme in qualitativer und quantitativer Beziehung. Dies zeigte sich vor allem bei der Bearbeitung der metallurgischen und metallographischen Abschnitte des Teiles A. Wenn auch die rein chemischen Gesichtspunkte, dem Charakter unseres Werkes entsprechend, im Vordergrund der Betrachtung standen, so mußte doch auch auf die technischen Verhältnisse vielfach näher eingegangen werden, als sonst üblich. Wir gingen dabei von der Erwägung aus, daß in einem Handbuch von der Bedeutung des Gmelin die Chemie des Eisens derart abgehandelt werden müßte, daß sie nicht nur den Bedürfnissen des Chemikers, sondern bis zu einem gewissen Grade auch denen der eisenerzeugenden und eisenverarbeitenden Industrien gerecht werde. Andererseits schien es bei der unübersehbaren Fülle des Materials von vornherein gerade auf diesen Gebieten völlig unmöglich, dem Benutzer durchweg vollständige Literaturübersichten zu bieten, und so war sachverständige Kritik in der Auswahl des Notwendigen und Nützlichen hier in besonders hohem Maße erforderlich. Zur Bewältigung dieser Aufgabe reichten die in unserer Redaktion verfügbaren Kräfte naturgemäß nicht aus, sie mußten vielmehr durch eine Reihe von Mitarbeitern ergänzt werden, die in engerer Fühlung mit der Eisenindustrie und den verwandten Forschungsgebieten stehen.

Der geschichtliche Teil, der, wie auch bei den anderen Elementen üblich, die Gesamtdarstellung des Eisens eröffnet, erscheint in der besonderen Form einer möglichst erschöpfenden Quellensammlung zur Geschichte des Eisens, deren Exaktheit dadurch gewährleistet sein dürfte, daß die Angaben zum weitaus überwiegenden Teile im Original vorgelegen haben, die übrigen sind durch Bibliographieren sichergestellt worden. So dürfte diese Bibliographie, die bisher noch nirgends in ähnlicher

[1]) Im Inhaltsverzeichnis befindet sich der Druckfehler: Stickstoffbildung für Stückkoksbildung.

Digitized by Google

Weise geboten wurde, für historische Forschungen auf diesem großen Gebiete ein brauchbares Material liefern.

Geht der historische Teil weit über die sehr knapp begrenzten Angaben hinaus, die sonst in unserem Werke die einzelnen Elemente einleiten, so kann das Gleiche von dem darauf folgenden Kapitel „Vorkommen" gesagt werden. Dieser Abschnitt ist, ebenfalls der überragenden wirtschaftlichen Bedeutung des Eisens entsprechend, mit größerer Ausführlichkeit behandelt, als man es sonst im „Gmelin" gewöhnt ist. Der erste Teil: „Lagerstättenkundliche Stellung des Eisens" war als Einführung für das Verständnis der beiden folgenden Abschnitte: „Topographische Übersicht der Lagerstätten" und „Eisenmineralien" nicht entbehrlich, und die vollständige Aufführuug der wichtigeren Fundstätten aller in Frage kommenden Länder der Erde unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse im topographischen Abschnitt wird sicherlich von größerem Nutzen sein als etwa eine nur oberflächliche Beschreibung der zur Zeit ausgebeuteten hervorragendsten Lager, wie man sie sonst in chemischen Handbüchern findet. Diese erweiterte Art der Darstellung wird auch hier, wie wir hoffen, nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Mineralogen, dem Geologen und dem Eisenhüttenmanne von Nutzen sein."

Für die Güte des Bandes bürgen die Namen der zahlreichen Mitarbeiter des Teiles A die im folgenden aufgeführt sind:

Prof. Dr. Paul Oberhoffer, weil. Direktor des Instituts für Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule in Aachen, mit den Assistenten Dipl.-Ing. Fritz Märtens, Dr.-Ing. Roland Wasmuth, Dipl.-Ing. Oscar Meyer. Prof. Dr. Paul Ramdohr, Direktor des Instituts für Mineralogie und Erzlagerstättenkunde in Aachen. Bergassessor Dr.-Ing. Hans Ehrenberg, Assistent am Institut für Mineralogie und Erzlagerstättenkunde in Aachen. Prof. Dr.-Ing. Robert Durrer, Vorsteher des Eisenhüttenmännischen Instituts der Techn. Hochschule in Berlin, mit Dr.-Ing. Martin W. Neufeld, ständigem Assistenten am Eisenhüttenmännischen Institut der Techn. Hochschule in Berlin. Prof. Dr.-Ing. Heinrich Hanemann, Professor für Metallographie und Materialkunde an der Techn. Hochschule in Berlin, mit den Assistenten Dipl.-Ing. Kurt Gebhard und Dipl.-Ing. Hans-Joachim Wiester. Prof. Dr. Emil Maass, Oberregierungsrat und Abteilungsvorstand an der Chemisch-Technischen Reichsanstalt. Dr. Otto Auvers, Forschungslaboratorium des Siemens-Konzerns. Prof. Dipl.-Ing. Eugen Deiss, Abteilungsleiter am Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, mit Dr. rer. nat. Wilhelm Corleis, wissenschaftlichem Hilfsarbeiter an diesem Amt. Dr. rer. nat. Alfred Kuhlmann, Leiter der Versuchsanstalt des Stahl- und Walzwerks Hennigsdorf Aktiengesellschaft, Hennigsdorf. Dr.-Ing. Reinhold Hinzmann, stellvertr. Abteilungsleiter des mechanischen Laboratoriums des A. E. G.- Kabelwerkes Oberspree, Berlin-Oberschöneweide. E. M.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Kekulé-Gedenkfeier.

Am 6. und 7. September veranstaltete in den Räumen der Bonner Universität die Deutsche Chemische Gesellschaft eine Gedenkfeier des 100. Geburtstages von August Kekulé. Die Gedächtnisrede hielt H. Wieland, München; außerdem wurden folgende Festvorträge gehalten:

P. Pfeiffer: Koordinationstheoretische Untersuchungen und Ziele.
O. Diels: Die Dien-Synthesen.
P. Karrer: Über Carotinoidfarbstoffe.
O. Hahn: Über die Elemente der letzten Reihe des periodischen Systems.

Die Bunsen-Gesellschaft war bei der Feier durch ihren zweiten Vorsitzenden A. Mittasch vertreten, der die Grüße der Gesellschaft überbrachte und einen Kranz am Kekulé-Denkmal niederlegen ließ.

Hauptversammlung des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik.

Der Deutsche und der Österreichische Verband für die Materialprüfungen der Technik halten in diesem Jahre ihre Hauptversammlungen gemeinsam in Wien in der Zeit vom 8. bis 11. Oktober ab.

In den wissenschaftlichen Vorträgen werden die Verfahren der Dauerprüfung, der Röntgenprüfung und der Mikrochemie behandelt werden. Auf diesen Gebieten sind in der letzten Zeit bedeutende Fortschritte erzielt worden, die es gestatten, die Ergebnisse der Forschung der Praxis dienstbar zu machen.

Eine Ausstellung zu den Fragen der Dauerprüfung und der Mikrochemie wird Gelegenheit geben, die Berichte durch Anschauungsmaterial und durch Vorführungen zu ergänzen.

Der Zeitplan für die Versammlungen ist:

Dienstag, den 8. Oktober, nachm.: Eröffnung der Hauptversammlung und der Ausstellung. Empfang in Schönbrunn.

Mittwoch, den 9. Oktober, vorm.: Verhandlungen über Dauerprüfung; nachm.: Verhandlungen über Röntgenprüfung. Empfang durch die Stadt Wien.

Donnerstag, den 10. Oktober, vorm.: Verhandlungen über Mikrochemie; nachm.: Mitgliederversammlung.

Freitag, den 11. Oktober: Besichtigungen, Ausflüge.

American Electrochemical Society.

Vorträge auf der Pittsburgher Tagung am 19., 20. und 21. September 1929.

Herr Dr. Arthur S. King vom Mount Wilson-Observatorium, Pasadena, Calif., wird über einen elektrischen Vacuum-Ofen und dessen Anwendung beim Studium der Sterntemperaturen auf spektroskopischem Wege sprechen. Der elektrische Ofen gestattet bei sehr hohen Temperaturen z. B. leuchtende metallische Dämpfe zu erzeugen und deren Spektra zu erforschen. Die Methode erlaubt eine Ausdehnung der Temperaturermittlung bis weit in das Ultraviolett.

Vorträge über Verchromung.

Die große Bedeutung der Verchromung ist auch in Deutschland allgemein anerkannt; ebenso hat in den Vereinigten Staaten diese Industrie einen ungeahnten Aufschwung genommen. Unter den Berichterstattern befinden sich die Herren Prof. Frank, C. Mathers und Chester M. Alter of the University of Indiana, Robert J. Piersol of Pittsburgh, Lawrence E. Stout

Digitized by Google

und A. W. Petschaft of St. Louis, sowie H. H. Willard und R. Schneidewind of Ann Arbor, Mich.

Über die enge Verbindung von Luftschiffahrt, Flugzeugwesen und Elektrochemie wird eine große Anzahl von Vorträgen berichten, die sich mit der Erzeugung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen, welche in der Luftschiffahrt wie im Flugzeugwesen immer weitere Verbreitung finden, befassen. So ist kürzlich ein ganzmetallisches Luftschiff in Detroit vom Stapel gelassen, das erste seiner Art in der Geschichte der Luftschiffahrt. Der Gasbehälter besteht aus Aluminium.

Weitere Vorträge beschäftigen sich mit der Großherstellung von Wasserstoff — „ohne den die Reise des ‚Graf Zeppelin' um die Erde unmöglich gewesen wäre".

Über die elektromagnetischen Eigenschaften höchstreinen Eisens mit nahezu 100% Fe wird Herr Dr. Yensen sprechen. Ausgehend von elektrolytisch erzeugtem Eisen reinigte er dieses weiter in einem elektrischen Vacuumofen und erhielt dabei ein Metall, das so gut wie gar keine Verunreinigungen mehr aufweist. In elektromagnetischer Hinsicht verhält sich dieses Eisen weit besser als anderes.

Frühjahrsversammlung der A.E.S. in St. Louis.

Die Pläne für diese Versammlung sind rasch weitergediehen. Die Tagung wird am 29., 30. und 31. Mai 1930 in St. Louis stattfinden.

Herr Dr. Carl Hambuechen der Benwood-Linze Electric Manufacturing Company ist Vorsitzender des Ortsausschusses. Weitere Mitglieder des Ortsausschusses sind die Herren C. W. Cuno, H. L. Dahm, C. W. Eichrodt, Kent R. Fox, G. Dubois, G. S. Robins und U. C. Tainton.

Das vorläufige Programm enthält einen Ausflug nach Bonne Terre (Lead Belt). Das Vortragsprogramm ist bereits sehr reichhaltig. Über ein Dutzend Manuskripte sind schon eingetroffen bzw. in Aussicht gestellt. Der Verhandlungsleiter des Vortragsthemas „Hydro-Metallurgy of Copper, Zinc, Silver, Lead and Cadmium" wird Herr T. H. Donahue sein.

The Faraday Society.

A General Discussion on

Molecular Spectra and Molecular Structure

to be held in the

Physics Department of the University of Bristol

on Tuesday and Wednesday,
24th and 25th September 1929.

Chairman: Professor T. M. Lowry, F.R.S.

Programme of Papers.

Tuesday, 24th September, from 2.30—4.30 and 5—7 p.m.

General Introduction by Prof. W. E. Garner and Prof. J. E. Lennard-Jones.

Part I. Band Spectra in Visible and Ultra-Violet.

Indroductory Paper.

1. Band Spectra in Visible and Ultra-Violet. By Prof. O. W. Richardson.

Special Papers.

2. (Personal Researches.) By H. A. Deslandres.
3. The Band Spectrum of Helium. By Prof. W. E. Curtis.
4. The detailed Electronic Structure of Molecules. By R. C. Johnson.
5. Band Spectra and Atomic Nuclei. By Prof. R. S. Mulliken.
6. Recent Work on Isotopes in Band Spectra. By Prof. R. T. Birge.
7. The Isotope Effect in the Absorption Spectrum of ICl. By Prof. J. Patowski and Prof. W. E. Curtis.
8. Chemical Binding. By Prof. F. Hund.
9. The Determination of Heats of Dissociation by Means of Band Spectra. By Prof. R. T. Birge.
10. The Recombination Spectra of Halogens and the Probability of the Molecule Building from the Atoms. By Prof. V. Kondratjew and A. Leipunsky.
11. Adsorption Spectra of Simple and Complex Molecules in Ultra-Violet. Predissociation and Dissociation of these Molecules. By Prof. V. Henri.
12. New Investigations on the Band Spectra of Metal Hydrides. By Prof. E. Hulthen.
13. Metallic Band Spectra. By S. Barratt.
14. Visible Band Spectra in Some Crystalline Salts of the Rare Earths. By F. I. G. Rawlins.

Wednesday, 25th September, from 10.30 a.m.—12.30 p.m. and 2,30—4,30 p.m.

Part II. Raman Effect.

Introductory Paper.

1. The Raman Effect. By Prof. Sir C. V. Raman.

Special Papers.

2. (Raman Effect.) By Prof. R. W. Wood.
3. (Raman Effect.) By Prof. J. C. McLennan.
4. The Degradation of Luminous Frequencies—Molecular Diffusion. By Prof. J. Cabannes.
5. Polarisation of Raman Radiations in Liquids and Crystals. By Prof. J. Cabannes.
6. A Study of the "Raman Effect" in Some Liquified Gases. By Prof. P. Daure.
7. Raman Lines in the Spectrum of the Electric Discharge. By Prof. H. S. Allen.
8. The Raman Effect of AX_4 ions in Solution. By Prof. A. M. Taylor.
9. A Note on the Plane Polarisation of the Raman Spectra. By A. C. Menzies.

Part III. Infra-Red Spectra.

(a) Solids.

Introductory Paper.

1. Infra-Red Spectra in Solid Media. By Prof. C. Schaefer.

Special Papers.

2. The Infra-Red Spectra of Chemical Radicles. By Prof. A. M. Taylor.
3. The Band Spectrum of $KMnO_4$ in the Crystalline State and in Solution. By Prof. A. M. Taylor.

(b) Liquids.

Introductory Paper.

1. The Study of Infra-Red Spectra in Liquid Media. By Prof. J. Lecomte.

Special Papers.

2. On the Ultra-Red Lines of Hydrogen Combined with Carbon in the Molecule of Organic Compounds. By Prof. G. B. Bonino.
3. Molecular Absorption Spectra of Liquids below 3 μ. By Prof. J. W. Ellis.

(c) Gases.

Introductory Paper.

1. Infra-Red Spectra of Gases. By Sir R. Robertson.

Special Papers.

2. On the Infra-Red Spectra of Gases under High Dispersion. By Prof. E. F. Barker and Prof. C. F. Meyer.
3. Chemical Structure and Infra-Red Analysis. By E. K. Rideal.
4. The Form of the Molecule of Carbon Dioxide—Evidence from the Infra-Red. By F. I. G. Rawlins.
5. The Infra-Red Spectra of Sulphur Vapour. By Prof. A. M. Taylor.
6. Vibration-rotation Spectra of Diatomic Molecules. By C. P. Snow.

Digitized by Google

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Direktor Dr. Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, und Geh. Hofrat Prof. Dr. K. Elbs, Gießen, wurde die Liebig-Museums-Medaille verliehen.

Prof. Dr P. Rabe, Direktor des Chemischen Staatsinstituts Hamburg, feierte am 24. August seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, Oslo, hat den Ruf als o. Prof. der Mineralogie und Direktor des Mineralogischen Instituts an der Universität Göttingen als Nachfolger von Geh.-Rat O. Mügge zum 1. November 1929 angenommen.

Prof. M. Centnerszwer, Riga, ist zum o. Prof. der physikalischen Chemie an der Universität Warschau ernannt worden.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Oktober einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2463. Gueterbock Esq., P. J. G., c/o. Capper Pass & Son, Ltd., Bedminster Smelting Works, Bristol. (Faraday Society.)

„ 2464. Renwick Esq., F. F., British Photographic Plates & Papers Ltd., Research Dept., Rodenside Laboratory, Ilford, Essex. (Faraday Society.)

„ 2465. Cocksedge Esq., H. E., Research Department, Brunner Mond & Co., Ltd., Northwich, Cheshire, England. (Faraday Society.)

„ 2466. The Librarian, Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd., Billingham, Stockton-on-Tees, England. (Faraday Society.)

„ 2467. Everest Esq., A. R., Consulting Engineer, The British Thomson-Houston Co. Ltd., Rugby, England. (Faraday Society.)

„ 2468. Kurokawa, H., bei Mitsubishi Shoji Keigha, Berlin W 9, Friedrich Ebert-Str. 6; durch Jost.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2523. Essin, Dr.-Ing. Oleg, Ural. Polytech. Institut, Elektrochemisches Laboratorium Sverdlovsk, U. d. S. S. R. (Rußland), z. Zt. Dresden A 24, Werderstr. 36 III, b. Schoch.

„ 2524. Schmidt, Dr. Karl Friedrich, a. o. Prof. a. d. Universität Heidelberg, Chemiker bei Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

„ 2525. Schmidt, Dr. Ferdinand, a. o. Professor an der Universität Heidelberg, Unterer Fauler Pelz 3.

„ 2526. Merländer, cand. phil. R., Berlin NW. 6, Philippstr. 13 (Physiolog. Institut).

„ 2527. Bourke, Lieut. Col. J. J., 25 London Road, Hertford, Herts, England.

„ 2528. Lewis, Prof. W. C. M. F.R.S., Muspratt Laboratory, The University Liverpool, England.

„ 2529. McCance, Dr. A., Westvieuw Uddingston, Lanarkshire, England.

„ 2530. Rideal, Dr. E. K., Trinity Hall, Cambridge, England.

Adressenänderungen.

Nr. 1894. Liebknecht, Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Otto, jetzt Neubabelsberg, Domstr. 4—5; früher Berlin-Grunewald.

Nr. 2236. Huttner, Dr. Karl, jetzt Ludwigshafen a. Rh., Borsigstr. 8; früher Clausthal a. H.

„ 2374. Schnurmann, Dr. Robert, jetzt Institut für physik. Chemie, der Universität Hamburg 36, Jungiusstr. 9; früher Frankfurt a.-M.-Süd.

„ 2485. Schönmann, Dr. Gustav, jetzt Pforzheim (Baden), Hohenstaufenstr. 23, bei Sickinger; früher Stuttgart.

Gründung der Vereinigung Liebighaus E. V. zu Darmstadt.

Im Juli dieses Jahres hat in Darmstadt die Gründung der Vereinigung Liebighaus E. V. stattgefunden. Gründer dieser Vereinigung sind: der Volksstaat Hessen, die Stadt Darmstadt, die Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt (Ernst-Ludwigs-Hochschulgesellschaft) gemeinsam mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft, dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, dem Verein Deutscher Chemiker, der Deutschen Bunsengesellschaft, dem Verein Deutscher Ingenieure und der Firma E. Merck.

Die Vereinigung Liebighaus hat es sich zur Aufgabe gestellt, das wiedererbaute Geburtshaus Justus von Liebig in Darmstadt, Große Kaplaneigasse 30, als Museum einzurichten und dauernd zu erhalten. In dem Hause sind Erinnerungen an Liebig und andere Chemiker untergebracht. In ihm soll auch die Entwicklung aller derjenigen Industrien, die von Liebig begründet oder entscheidend beeinflußt worden sind, wie die Industrie der Düngestoffe, die pharmazeutische, die Spiegel-, Fleischextrakt- und Ernährungs-Industrie, aufgezeigt werden.

Dem Vorstande gehören an: die Herren

Geheimrat Dr.-Ing. E. h. A. von Weinberg, Frankfurt a. Main als Vorsitzender,

Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt, als stellvertretender Vorsitzender,

Dr. Karl Merck, Darmstadt, als Schatzmeister,

Ministerialrat Dr. h. c. K. Löhlein, Darmstadt,

Bürgermeister Buxbaum, Darmstadt.

Dem erweiterten Vorstandsrat gehören u. a. an: als Vertreter der Wissenschaft: die Herren

Direktor Prof. Dr. Böhmer, Münster i. W.,

Professor Dr. A. von Braun, Frankfurt a. M.,

Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. F. Haber, Berlin,

Direktor Dr. Dr.-Ing. E. h., Dr. d. Landw. E. h. A. Mittasch, Ludwigshafen a. Rh.,

Direktor Prof. Dr. H. Rössler, Darmstadt,

Digitized by Google

Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. H. Wieland, München,
Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. R. Willstätter, München;
als Vertreter der Industrie: die Herren
Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. C. Bosch, Ludwigshafen a. Rh.,
Geh. Rat Prof. Dr.-Ing. E. h. N. Caro, Berlin,
Generaldirektor Diehn, Berlin,
Direktor Prof. Dr.-Ing. E. h. P. Duden, Höchst a. M.,
Prof. Dr. O. Eckstein, Berlin,
Direktor Prof. Dr. K. H. Meyer, Ludwigshafen a. Rh.,
Direktor Dr. F. Rössler, Frankfurt a. M.,
Ferner die Herren:
Dr. Fritz Merck, Darmstadt,
Geh. Rat Prof. Dr. R. Sommer, Gießen.

Der Beitrag beträgt für Einzelpersonen mindestens RM. 20.—, für alle übrigen Mitglieder mindestens RM. 100.— jährlich. Einzelpersonen, welche einen einmaligen Betrag von mindestens RM. 500.— entrichten, Körperschaften, Vereine, Unternehmungen usw., welche einen einmaligen Beitrag von mindestens RM. 2000.— entrichten, erwerben dadurch die dauernde Mitgliedschaft und werden als Stifter geführt.[1])

Beiträge für die Vereinigung Liebighaus sind auf das Konto der Vereinigung bei der Diskonto-Gesellschaft Filiale Darmstadt zu überweisen.

Transactions of the Faraday Society.

Vol. XXV. Part 9. September, 1929.

Contents.

Atmospheric Corrosion of Metals. Third (Experimental) Report to the Atmospheric Corrosion Researc Committee (British Non-Ferrous Metals Research Association. By J. C. Hudson.

On Corona on Aluminium Conductors as Affected by Corrosion due to Atmospheric Exposure. By Professor Ernest Wilson.

The Kinetics of the Hydrolysis of Certain Glucosides, Part III.; β-Methylglucoside, Cellobiose, Melibiose, and Turanose. By Emyr Alun Moelwyn-Hughes.

The Vapour Tensions and the Vapour Densities of Ethylene and Nitrous Oxide. By George T. Britton.

The Overpotential of Bismuth in Acid Solutions. By William Vernon Lloyd.

Abhandlungen und Berichte über technisches Schulwesen.

Der Deutsche Ausschuß für Technisches Schulwesen (DATSCH), Berlin W 35, Potzdamer Str. 119b, hat den X. Band der „Abhandlungen und Berichte über technisches Schulwesen“ Berlin 1929 erscheinen lassen.

Wir möchten auf dieses sehr lesenswerte Bändchen empfehlend hinweisen.

Preis: brosch. 1,60 M.
„ Ganzleinen 2,60 M.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research.

a) Band VIII, No. 7.

Hieraus ist zu erwähnen:

The Vapour Pressure of Phosphorus Oxychloride. By Kimio Arii.

On the Equilibrium in the Reduction of Silver Chloride by Hydrogen. By Fusao Ishikawa and Motoo Watanabe.

On the Adsorption of a Gas. By Yozo Kobayashi.

On the Catalytic Reduction of Geraniol and Citronellal by Means of Platinum Black. By Kodji Suzuki.

b) Band VIII, 8.

Hieraus ist zu erwähnen:

On the Density of Molten Metals and Aloys. By Yoshiharu Matuyama.

A Simple Method for the Determination of Orientation of a Chrystal from a Laue-Photograph. By Keiji Yamaguchi and Sakuichi Togino.

The Catalytic Decomposition of Carbon Monoxyde. II. — Is the So-Called X-Carbide Really Formed in the Iron Catalyst? By Hirosi Tutia.

On the Effect of X-Ray upon the Ergosterol. By Mizuho Sumi.

2. Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research. No. 193, No. 192.

No. 194: On the Oxydation of Sodium Sulphite by Air in the presence of ferrous hydroxide, and a theory of negative induced reaction. By S. Miyamoto.

No. 195: Thermoelectricity of nickel wire. By T. Tsutsui.

No. 197.

No. 198. The Near Infra-Red Spectra of Helium and Mercury. By T. Takamine and T. Suga.

No. 199. A Study of the Helium and Spectrum. III. By S. Imanishi.

Table No. 3. Juni 1929.

American Electrochemical Society.

Es sind folgende Vorberichte von Vorträgen, welche auf der 56. Hauptversammlung in Pittsburgh vom 19. bis 21. September gehalten wurden, erschienen:

1. Studies of overvoltage on metals. By P. Sederholm[2] and C. Benedicks.

2. Lime process for coating aluminium. By Leon McCulloch.

3. Oxygen and hydrogen in industry. By W. P. Dobson and A. S. L. Barnes.

4. The effect of iron on the magnetic susceptibility of aluminium. By Ralph B. Mason.

5. The possible use of beryllium in aircraft construction. By H. W. Gillett.

6. Cathodic halogen; the elctrolysis of halogenyl amides. By H. R. L. Streight and E. G. Hallonquist.

7. Oxydation of the depolarizer in preparing standard cells. By W. Cecil Gardiner and Geo. A. Hulett.

8. Hydrolysis of mercurous sulfate by cadmium sulfate solution in the weston normal cell. By W. Cecil Gardiner and Geo A. Hulett.

9. The electrolytic reduction of acetone at a mercury cathode. By Cecil J. Haggerty.

10. New evidence in favor of the Peroxyde theory of Kolbe's electrosynthesis. By Fr. Fichter.

11. Effect of current density upon the hardness of electroposited chromium By Robert J. Piersol.

12. Insoluble sulfates and passivity. By Leon McCulloch.

13. The measurement of Ph. in nickel plating solutions. By W. Blum and N. Bekkedahl.

14. Electrolytic preparation of 2-4-diaminophenol. By W. E. Bradt and O. W. Brown.

[1]) Bei Jahresbeiträgen über 20,— M. wird ein Exemplar der von E. Berl herausgegebenen „Liebigbriefe“ und bei Beiträgen über 100,— M. ein Exemplar der getreuen Wiedergabe des Kollegheftes August Kekulés nach Vorlesungen von Liebig übermittelt. Dies solange, als der geringe Vorrat die Überweisung erlaubt.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

CHEMICAL LIBRARY

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

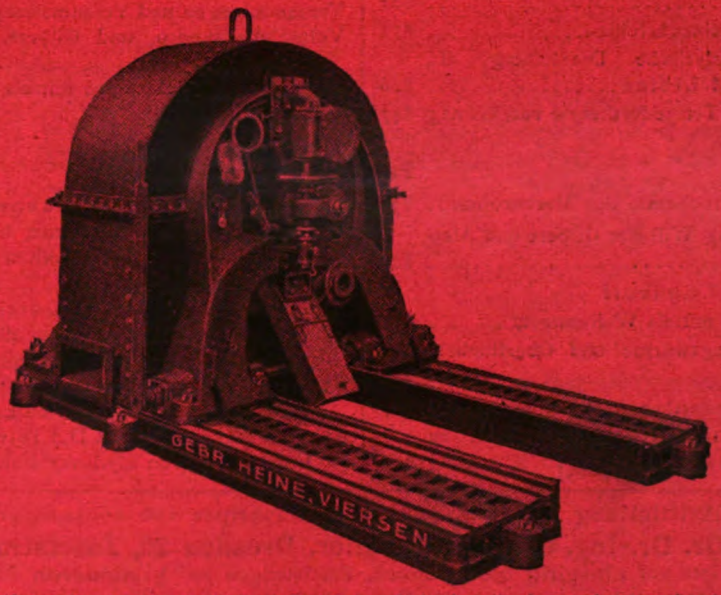
von Erich Müller-Dresden

DEC 4 1929

Bd. 35. Nr. 11 Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin November 1929 (S. 815—874)

Von der „Zeitschrift für Elektrochemie" erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Cornelusstr. 3.

Heine-Zentrifugen



Nr. 1438a. Zentrifuge für kontinuierlichen Betrieb mit hydraulischer oder mechanischer Selbstentleerung während des Laufes. Vorderer Lagerbock ausfahrbar. Inneres der Maschine bequem zugänglich

Gebr. Heine Viersen Rhld.
Größte Zentrifugen-Fabrik Europas

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Inhalt des elften Heftes

Richard Lorenz, Nekrolog. Von A. Magnus 815
Ludwig Wilhelm Gilbert und Alessandro Volta. Von B. Duschnitz 822
Die elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin. II. Von J. Stscherbakow und D. Libina 826
Oxydation von Alkaliplumbit zu Plumbat durch Sinuswechselstrom. III. Mitteilung. Von Franz Jirsa 830
Zur Elektrochemie des Mercuroions. Von A. E. Brodsky 833
Bemerkungen zur Elektrolyse mittels Wellenstrom. Von F. Halla 838
Beitrag zur Tetraedertheorie des Kohlenstoffes. Von Reinh. Hönig 847
Zur Kenntnis von Verdampfungswärme und Oberflächenspannung. Von W. Herz 851
Über die Anwendung von Antimonelektroden auf die Differentialtitration von wässerigen und alkoholischen Lösungen. Von I. I. Shukoff und V. M. Gortikoff 853
Beitrag zum Verhalten des Eisens gegenüber Salpetersäure. Von Z. C. Mutaftschiew 861
Über die Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen usw. Von Franz Skaupy 862
Zeitschriftenschau 863
Bücherschau 866
Nachrichtenteil 870
Versammlungen und Versammlungsberichte 870
Hochschul- und Personalnachrichten 872
Vereinsnachrichten 873

Sachen

Alkaliamalgamen, Konzentrationsverschiebungen in, Skaupy 862
Alkaliplumbit, Oxydation zu Plumbat durch Sinuswechselstrom, Jirsa 830
Antimonelektrode, Anwendung auf Differentialtitration, Shukoff und Gortikoff 853
Bücherschau 866
Eisen, Verhalten gegen Salpetersäure, Mutaftschiew 861
Erdalkaliamalgamen, Konzentrationsverschiebungen in, Skaupy 862
Gilbert, Ludwig Wilhelm, und Volta, Alessandro, Duschnitz 822
Hochschul- und Personalnachrichten 872
Hydroxylamin, elektrolytische Darstellung, II., Stscherbakow und Libina 826
Kohlenstoff, Beitrag zur Tetraedertheorie von, Hönig 847
Lorenz, Richard, Nekrolog, Magnus 815
Mercuroion, seine Elektrochemie, Brodsky 833
Nachrichtenteil 870
Oberflächenspannung und Verdampfungswärme, Herz 851
Plumbat, Oxydation von Alkaliplumbit zu, durch Sinuswechselstrom, Jirsa 830
Plumbit s. Alkaliplumbit
Sinuswechselstrom, Oxydation von Alkaliplumbit zu Plumbat durch, Jirsa 830
Tetraedertheorie des Kohlenstoffes, Hönig 847
Verdampfungswärme und Oberflächenspannung, Herz 851
Vereinsnachrichten 873
Versammlungen und Versammlungsberichte 870
Volta, Alessandro, und Gilbert, Ludwig Wilhelm, Duschnitz 822
Wellenstrom, Elektrolyse mittels, Halla 838
Zeitschriftenschau 863

Personen

Brodsky, A. E., Elektrochemie des Mercuroions .. 833
Duschnitz, B., Ludwig Wilhelm Gilbert und Alessandro Volta 822
Gortikoff, V. M., s. I. I. Shukoff
Halla, F., Elektrolyse mittels Wellenstrom 838
Herz, W., Verdampfungswärme und Oberflächenspannung 851
Hönig, Reinh., Tetraedertheorie des Kohlenstoffes 847
Jirsa, Franz, Oxydation von Alkaliplumbit zu Plumbat durch Sinuswechselstrom. III. Mitteilung 830
Libina, D., s. J. Stscherbakow
Magnus, A., Richard Lorenz, Nekrolog 815
Mutaftschiew, Z. C., Verhalten des Eisens gegenüber Salpetersäure 861
Shukoff, I. I., und V. M. Gortikoff, Anwendung von Antimonelektroden auf die Differentialtitration von wässerigen und alkoholischen Lösungen 853
Skaupy, Franz, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen usw. 862
Stscherbakow, J., und D. Libina, Elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin. II. 826

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** November 1929. Nr. 11 (S. 815—874).

RICHARD LORENZ †.

Von *A. Magnus.*

Am 23. Juni 1929 ist Dr. phil., Dr.-Ing. h. c. Richard Lorenz, ordentlicher Professor der physikalischen Chemie, Gründer und langjähriger Leiter des Instituts für physikalische Chemie und Metallurgie an der Universität Frankfurt a. M., einem tückischen Leiden erlegen. Er kränkelte schon seit längerer Zeit und war bereits vor zwei Jahren dem Tode nahe. Damals rettete ihn eine schleunigst vorgenommene Operation, die ihm aber eine volle Heilung nicht bringen konnte. Immer wieder zeigten sich neue schwere Krankheitserscheinungen, die seine Kräfte untergruben und schließlich das für diesen lebensprühenden Menschen viel zu frühe Ende herbeiführten.

Richard Lorenz ist am 13. April 1863 in Wien als Sohn des Historikers und Geschichtsphilosophen Ottokar Lorenz und seiner Gattin, einer geborenen Lott, Tochter des Philosophen Franz Carl Lott, des Reformators der österreichischen Gymnasien, geboren. Seine Schulbildung erhielt er teils in Schnepfenthal bei Gotha, teils in Wien, wo er das Maturitätsexamen bestand. Er studierte zunächst Medizin, wandte sich aber bald der Chemie zu, deren Studium er bei Guido Goldschmidt und Herzig in Wien begann. In Jena beendete er seine Lehrzeit als Schüler A. Geuthers mit einer Dissertation, „Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Bors", mit der er im Jahre 1888 promovierte. Seine medizinische Vorbildung veranlaßte ihn, im physiologischen Institut der Universität Rostock eine Assistentenstelle anzunehmen. Aus dieser Zeit liegt eine Publikation „Über die Verbindungen des Glutins mit Metaphosphorsäure" vor; doch scheint die physiologische Chemie ihn auf die Dauer nicht gefesselt zu haben, da er nach kaum einjährigem Aufenthalte in Rostock nach Göttingen übersiedelte, wo er sich als Assistent am chemischen Institut bei Wallach wieder der reinen Chemie zuwandte. Bereits im Jahre 1892 habilitierte er sich. Die Göttinger Zeit war entscheidend für seine weitere Laufbahn. Er erzählte immer gern von dem gemeinsamen Mittagstisch, an dem er sich täglich mit einer Reihe gleichaltriger Kollegen traf. Unter ihnen hatte es ihm Walther Nernst am meisten angetan, durch den er die Erfüllung eines Traumes seiner Studienzeit kennenlernte, die systematische Behandlung chemischer Probleme nach physikalischen Methoden als selbständige Disziplin. So war es kein Wunder, daß er als einer der Ersten in das von Nernst gegründete Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie als Assistent eintrat.

Bereits im Jahre 1896 erhielt Lorenz einen Ruf an das eidgenössische Polytechnikum in Zürich, um, zunächst als Extraordinarius, ein Institut für Elektrochemie, das erste derartige Institut an einer technischen Hochschule, zu gründen und zu leiten. Schon im folgenden Jahre wurde seine Tätigkeit durch Ernennung zum Ordinarius anerkannt. Im Jahre 1901 verheiratete er sich mit Lili Heusler, einer Enkelin von David Friedrich Strauß. Die außerordentlich glückliche Ehe, aus der zwei Kinder stammten, fand bereits im Jahre 1906 durch den Tod der Gattin ein jähes Ende. Es scheint, daß dieses Unglück dem sonst so lebensfrohen Gelehrten den Aufenthalt in Zürich verleidet hat. So folgte er im Jahre 1910 einem Rufe an die Frankfurter Akademie, deren im Jahre 1914 erfolgte Umwandlung in eine Universität damals schon erwartet werden konnte. In Frankfurt war er zum zweiten Male vor die Aufgabe gestellt, ein physikalisch-chemisches Institut zu gründen, wofür ihm der physikalische Verein in seinem Neubau zunächst nur wenige, für den Anfang aber ausreichende Räume zur Verfügung stellen konnte. Erst als die Gründung der Universität für das chemische Laboratorium die Erstellung eines besonderen Gebäudes erforderlich machte, erhielt auch die physikalische Chemie durch Hinzunahme des früheren großen Chemiesaales genügenden Platz für den nach Kriegsende einsetzenden starken Zustrom von Studierenden.

Der wichtigste Gewinn, den Lorenz persönlich aus seiner Übersiedelung nach Frankfurt ziehen konnte, war seine Bekanntschaft mit dem hochangesehenen Frankfurter Mäcen, Prof. E. Hartmann, dem Mitbegründer der Firma Hartmann & Braun, dessen Stieftochter er im Jahre 1911 als Gattin heimführte. Der damals vereinsamte Gelehrte fand in dieser zweiten Ehe ein schönes, volles Glück. Wie er selber immer bescheiden und für andere besorgt war, so wußte auch seine Gattin, von der er sich in 18 Ehejahren kaum einen Tag getrennt hat, ihm das zu geben, was er brauchte, eine treue ihn umhegende Liebe, die ihm, dem ganz in seiner Wissenschaft aufgehenden Gelehrten, die Sorgen des Alltags fernhielt und verständnisvoll auf alle seine Wünsche und Ideen einging.

Digitized by Google

Als Forscher ist Lorenz ein Pionier der physikalischen Chemie gewesen und hat der im Beginne seiner Laufbahn noch jungen Wissenschaft den Weg bereiten geholfen. Er hat sich, wie es viele Forscher tun, gleich ein eigenes Arbeitsgebiet ausgesucht, dem er, mit manchen Abschweifungen in andere Gebiete, bis zuletzt treu geblieben ist: die geschmolzenen Salze. Zunächst war es die damals im schnellen Aufblühen befindliche Elektrochemie, die ihn auf die Elektrolyse der geschmolzenen Salze führte. Bereits im Jahre 1895 publizierte er mehrere solche Arbeiten, die teils, wie die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid, rein wissenschaftlich waren, teils aber auch einen stark technischen Einschlag hatten. Unter diesen sind seine „Versuche zur Begründung eines gemeinsamen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens" besonders erwähnenswert, durch die er den Nachweis lieferte, daß durch Elektrolyse eines Salzgemisches die reinen Metalle gewonnen werden können. Mit diesen Versuchen war er, wie es Gelehrten nur allzu oft geht, seiner Zeit weit vorausgeeilt; denn ein Patent, das er auf sein Verfahren anmeldete und erhielt, ließ sich damals technisch noch nicht ausnutzen.

Obgleich Lorenz die elektrochemische Untersuchung wässeriger Lösungen nicht vernachlässigt hat, überwiegen Untersuchungen über geschmolzene Salze. Ihre inhaltliche Verwertung im Zusammenhange mit fremden Publikationen findet man in seinem bekannten dreibändigen Werke: „Die Elektrolyse geschmolzener Salze" (Verlag W. Knapp, Halle 1905). In diesen Arbeiten, welche die Züricher Zeit hauptsächlich ausfüllen, sind fast alle Fragen, die bei der Untersuchung der geschmolzenen Salze auftauchen, systematisch geprüft und weitgehend beantwortet worden. So wurde die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bestätigt, Leitfähigkeitsmessungen an reinen Salzen und Überführungsmessungen an Gemischen wurden ausgeführt, die innere Reibung von Salzschmelzen wurde bestimmt; es wurden Ketten nach dem Danielltypus aus geschmolzenen Metallen und Salzen aufgebaut und ihre EMK. gemessen. Hierdurch wurde die Anwendung der Thermodynamik ermöglicht, die bei den sogenannten Bildungsketten (geschmolzenes Metall, Metallchlorid, Chlor) zunächst allerdings auf Schwierigkeiten stieß, weil die Elektrochemiker der damaligen Zeit nur mit der für diesen Fall ungeeigneten freien Energie zu rechnen pflegten. Es ist das Verdienst von Lorenz, in Gemeinschaft mit Katayama darauf hingewiesen zu haben, daß bei Verwendung von Gaselektroden nur mit dem thermodynamischen Potential gerechnet werden darf.

Dadurch, daß Lorenz sich nicht damit begnügte, seine Schmelzflußuntersuchungen im gewöhnlichen Röhrenofen auszuführen, sondern durch Verwendung seines Kreuzrohrofens, dessen horizontales, hinten beleuchtetes Rohr einen Einblick in die im schwer schmelzbaren Glasrohr befindliche Salzschmelze gestattete, die Vorgänge mit dem Auge beobachtete, wurde er der Entdecker der sehr merkwürdigen Metallnebel, mit denen er sich bis zuletzt immer wieder befaßte. Die damals gerade im Aufblühen begriffene Kolloidchemie legte die Vermutung nahe, daß die Metallnebel als einfache Metallsole anzusprechen seien. Aus solchen Erwägungen heraus nannte Lorenz sie „Pyrosole". Er hat auch in Gemeinschaft mit W. Eitel ein Buch unter dem gleichen Namen herausgegeben (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926). Aber obgleich er sich durch den Namen des Buches scheinbar ziemlich festgelegt hatte, ließ er doch auch andere Erklärungsmöglichkeiten offen. Als nämlich experimentell gezeigt werden konnte, daß die Metallnebelbildung eine abnorm kleine Oberflächenspannung zwischen Metall- und Salzphase zur Voraussetzung hat, bekannte er sich gesprächsweise auch manchmal zu der Anschauung, daß es sich um einen einfachen Verdampfungsvorgang in die Salzschmelze unter Bildung eines atomdispersen Systems handeln könne. Auch eine ultramikroskopische Untersuchung Eitels mit gleichzeitiger Prüfung des Tyndall-Effekts schien diese Ansicht zu stützen. Immerhin sah Lorenz die Frage noch nicht als völlig geklärt an und äußerte noch kurz vor seinem Tode den Wunsch, es möge ihm vergönnt sein, die endgültige Klärung dieser Frage zu erleben. Es ist ein Verhängnis, daß die sichere Bestätigung der atomdispersen Verteilung, die einer zur Zeit im Gange befindlichen Untersuchung zu gelingen scheint, ihm nicht mehr zur Kenntnis gelangt ist.

Durch die Metallnebel angeregt, wandte sich Lorenz nach seiner Übersiedelung nach Frankfurt kolloidchemischen Problemen zu, die ihn weiter in die reine Atomistik führten. Seine Untersuchungen über „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit", die er in einem Buche gleichen Namens (Verlag Leopold Voss, Leipzig 1922) zusammengefaßt hat, sind das Ergebnis dieser Arbeiten. Besondere Beachtung verdient hier ein Versuch, das Stokessche Gesetz auf die Bewegung der Ionen im elektrischen Felde anzuwenden. Daneben beschäftigte er sich, zumal nachdem sich sein langjähriger Mitarbeiter W. Fraenkel bei ihm eingefunden hatte, mit metallographischen Arbeiten, indem er dem Institut eine kleine, aber recht gut eingerichtete metallographische Abteilung angliederte. Gerade diese Arbeiten führten ihn aber wieder zu den geschmolzenen Salzen zurück, so daß er die rein metallographischen Untersuchungen seinem Mitarbeiter als Spezialisten auf diesem Gebiete mehr und mehr allein überließ. Er selber wandte sich der Bearbeitung der Gleichgewichte zu, die sich in zweiphasigen, aus je zwei Metallen und ihren Chloriden oder anderen Salzen bestehenden Systemen einstellen. Eine große Zahl, meist von seinen Schülern ausgeführter Experimentaluntersuchungen, die bisher noch nicht vollständig publiziert sind, gaben das experimentelle Material, während er selber die thermodynamische Theorie, zum großen Teile zusammen mit J. J. van Laar, mit dem ihn eine aufrichtige Freundschaft verband, ausarbeitete und immer weiter vervoll-

Digitized by Google

ständigte. Auch diese Arbeiten hat er, soweit sie damals vorlagen, in einem Buche „Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, seine thermodynamische Begründung und Erweiterung" (Verlag Leopold Voss, Leipzig 1927) zusammengefaßt.

Im übrigen finden sich, zumal kurz nach dem Kriege, als das Lorenzsche Institut von Schülern überlaufen war, noch einige Abschweifungen auf Gebiete, die sich durch ihre Aktualität auszeichneten, mit dem regelmäßigen Arbeitsgebiet aber keinen Zusammenhang erkennen lassen. Hier sind vor allem einige Arbeiten über Gasadsorption, unter anderen auch eine theoretische Arbeit in Gemeinschaft mit Landé, zu erwähnen, sowie der Versuch einer Trennung der Isotopen des Chlors durch Diffusion. Leider hat die letztgenannte Untersuchung keinen Abschluß gefunden, weil der sichere Nachweis der Trennung zunächst an der unzureichenden Genauigkeit der Methoden scheiterte, dann aber Arbeiten von anderer Seite erschienen, in denen die Trennung nachweislich gelungen war, so daß die Fortsetzung sich nicht mehr lohnte. Gerade solche Abschweifungen, von denen nur zwei als Beispiele hier genannt wurden, sind bezeichnend für einen besonderen Zug im Wesen von Lorenz: seine Begeisterung für die Wissenschaft. Sowie er von neuen Problemen oder Forschungsrichtungen hörte, war er Feuer und Flamme, suchte sich hinein zu vertiefen und auch seinerseits daran mitzuarbeiten. Auf diese Weise ist es ihm gelungen, immer mit der Wissenschaft fortzuschreiten und mit ihr bis an sein Lebensende jung zu bleiben. Daß er trotzdem sich nicht zersplittert, sondern konsequent an seiner Lebensaufgabe weiter gearbeitet hat, zeigt die Beharrlichkeit der echten Forschernatur.

Die Würdigung der wissenschaftlichen Leistungen von Richard Lorenz wäre nicht vollständig ohne Erwähnung seiner Tätigkeit als Redakteur der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 35 Jahre lang hat er diese mühevolle Arbeit ausgeübt, bis ihn wenige Tage vor seinem Tode die Kräfte völlig verließen. Über 5000 wissenschaftliche Arbeiten sind in dieser Zeit durch seine Hände gegangen und eingehend geprüft worden. Als die Arbeit zu groß wurde, teilte er die Redaktionsgeschäfte mit Gustav Tammann, der ihm stets ein aufrichtiger Freund war. Wenn die Zeitschrift nicht nur alle bösen Zeiten gut überstanden, sondern sich sogar mehr und mehr zu einem führenden Organ der wissenschaftlichen Chemie entwickelt hat, so ist das nicht zum wenigsten das Verdienst von Richard Lorenz.

In seinem Institut erfreute sich Lorenz einer allgemeinen Beliebtheit. Alle Schüler und Mitarbeiter hingen mit aufrichtiger Liebe an ihm, der nicht nur für ihre wissenschaftlichen Sorgen, sondern auch in persönlichen Nöten stets Rat und Hilfe wußte. Einen eigenartigen Reiz boten seine Vorlesungen, in denen er mit drastischer Anschaulichkeit und treffend gewählten Formulierungen den Stoff darzustellen verstand. Trotz häufiger Wiederholungen wirkte er nie langweilig, weil ihn seine Begeisterung für die Wissenschaft immer so hinriß, daß er alle Hörer fesselte. Ein besonderer Genuß war es, wenn er geschichtliche Entwicklungen vortrug. Hier zeigte sich die vom Vater vererbte Neigung zur historischen Forschung, die ihn auch zu einigen vorzüglichen kleinen Monographien veranlaßt hat.

Dem bestrickenden Reize seiner Persönlichkeit konnte sich niemand entziehen, der mit ihm in Berührung kam. Selbst eine Rüge, die er erteilen mußte, oder einen Mißerfolg im Examen wußte er in so milder Form mitzuteilen, daß alles Verletzende fehlte. Daher waren in seinem Institut Mißhelligkeiten völlig unbekannt, und man kann auch von seinen ältesten Schülern hören, daß die bei Lorenz verbrachten Jahre zu den schönsten ihres Lebens gehören.

An äußeren Ehrungen hat es Lorenz nicht gefehlt. Anläßlich seines 60. Geburtstages wurde ihm von der eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich der Titel eines Dr. ing. h. c. Verliehen. Zu seinem 65. Geburtstage wurde ihm von seinen Schülern und Mitarbeitern ein Festband der von ihm redigierten Zeitschrift als Gabe überreicht. Dieser Tag, an dem er, verhältnismäßig frisch und munter, eine große Zahl seiner Freunde zum letzten Male um sich sah, wird allen Teilnehmern in wehmütiger Erinnerung bleiben. Von der Göttinger Akademie der Wissenschaften war Lorenz zum korrespondierenden Mitgliede ernannt worden, und endlich war er auch der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, der er schon seit frühesten Zeiten als Mitglied angehörte, in den letzten Jahren als Ausschußmitglied besonders eng verbunden. Nun hat in ihm die physikalische Chemie wieder einen ihrer ersten Pioniere verloren, die der heute so blühenden Wissenschaft als zielbewußte Kämpfer den Weg geebnet haben.

Wissenschaftliche Arbeiten.

1885. Elektr. Bogenlichtlampe. Ztrbl. Elektrot., S. 452. (1885). Mit Henneberg.

1888. Beitrag zu Kenntnis der Valenz des Bors. Ann. Chemie (1888).

1890. Über die Verbindung des Glutins mit Metaphosphorsäure. Arch. f. d. ges. Physiol. **XVIII**, 189 (1890).

1891. Mineralsynthetische Versuche. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1501.

1893. Über einen neuen Glühofen für sehr hohe Temperaturen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **3**, 220 (1893).

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methodik. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **3**, 11 (1893).

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methodik. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **3**, 12 (1893).

Über die Flüchtigkeit des Mangans bei hohen Temperaturen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **3**, 225 (1893). Mit F. Heusler.

1895. Über die Darstellung von Zinntetrabromid in großen Quantitäten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **9**, 365 (1895).

Über die beiden Modifikationen der Zinnsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **9**, 369 (1895).

Über die Darstellung von Zinntetrachlorid in großen Quantitäten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **10**, 44 (1895).

Über die Umwandlung von Chlor in Salzsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **10**, 74 (1895).

Digitized by Google

Versuche zur Begründung eines gem. elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens. Ztschr, anorgan. allg. Chem. **10**, 78 (1895).

1896. Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenen Zinkchlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **12**, 272 (1896).

Über Zwillingselemente. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **12**, 329 (1896).

Über die Darstellung von Kaliumpermanganat auf elektrolytischem Wege. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **12**, 393 (1896).

Über die Darstellung von Kaliumpyrochromat auf elektrolytischem Wege. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **12**, 396 (1896).

Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde auf elektolytischem Wege. Ztschr. anorgan. Chem. **12**, 436 (1896).

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallsulfiden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **12**, 442 (1896).

1897. Bemerkungen zur Abhandlung von I. B. Rydberg: Studien über die Atomgewichtszahlen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **14**, 103 (1897).

Labor-Apparat für Elektrolyse mit ruhenden und zirkulierenden Elektrolyten. Ztschr. Elektrochem. 450 (1897). Mit Harry Wehrlin.

Zur Kochsalzzerlegung. Ztschr. Elektrochem. **4** (1897).

Über galvanische Fällungselemente. Ztschr. Elektrochem. (1897).

1898. Elektrodenhalter. Ztschr. Elektrochem. (1898).

Zur elektrolytischen Indigoküpe. Ztschr. Elektrochem. **1**, 5 (1898). Mit Arthur Binz.

Über Küpenbildung durch galvanisch abgeschiedenes Zink. Ztschr. Elektrochem. 9 (1898). Mit Arthur Binz.

1899. Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **19**, 208 (1899). Mit Czepinski.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Schwermetalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **19**, 283 (1899).

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **20**, 323 (1899). Mit H. S. Schultze.

Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **20**, 333 (1899). Mit H. S. Schultze.

Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **20**, 419 (1899). Mit Victor Hoeper.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **21**, 305 (1899). Mit O. H. Weber.

Über die Änderung der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen für Schwermetalle. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **22**, 241 (1899).

1900. Die Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des Eidg. Polyt. zu Zürich. Ztschr. Elektrochem, **27**, 357 (1900).

Über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **23**, 97 (1900).

Zur Kochsalzzerlegung. Zeitschr. Elektrochem. 389 (1900). Mit H. Wehrlin.

Über die Anwendung des Faradayschen Ges. bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **23**, 255 (1900). Mit A. Helfenstein.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **24**. 126 (1900).

Das Gleichgewicht von Blei und Zinn mit Mischungen ihren geschmolzenen Chloride. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **25**, 126 (1900). Mit W. Reinders.

Über die Ausbildung des Elektrochemikers. Ztschr. Elektrochem. **7**, 201 (1900).

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen. Ztschr. Elektrochem. **7**, 277 (1900).

Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Ztschr. Elektrochem. **7**, 277 (1900).

Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **25**, 436 (1900).

1901. Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Cu bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **26**, 273 (1901). Mit Jos. Siegrist.

Pyrochemische Daniellketten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **27**, 152 (1901). Mit R. Suchy.

Die Elektrolye geschmolzener Salze. Ztschr. Elektrochem. **7**, 253 (1901).

Über die Elektrolyse geschmolzenen Jodbleis und Chlorblei, usw. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **28**, 1 (1901). Mit G. Auerbach.

Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **1**, 28 (1901). Mit J. Fr. Sacher.

The electrolysis of fused salts. Métallurgie Review. Dez. 1901.

1902. Einige Messungen an Gasketten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **30**, 1 (1902). Mit V. Czepinski.

Studien zur Theorie der elektrolytischen Kupfergewinn-Methoden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **30**, 18 (1902). Mit J. Egli.

Über direkte Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff. Zeitschr. Elektrochem. **8**, 203 (1902).

Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Zersetzung von Oxylsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **31**, 161 (1902). Mit Th. Ackerberg.

Gasketten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **31**, 275 (1902).

Über die Depolarisation der Wasserstoffelektrode durch Körper der aromatischen Reihe. Ztschr. Elektrochem. **8**, 305 und 322 (1902). Mit A. Panchaud de Bottens.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **31**, 385 (1902).

Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphthalins. Ztschr. Elektrochem. **8**, 673 (1902). Mit A. Panchaud de Bottens.

Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. (Entgegnung an Bodländer). Ztschr. anorgan. allg. Chem. **32**, 239 (1902).

Experiment. Notizen über die anodischen Zersetzungspunkte wäßriger Natronlauge. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **31**, 385 (1902) m. F. Plzak.

Die Elektrizitätswerke der Schweiz. Ztschr. Elektrochem. **8**, 843 (1902).

1903. Dasselbe (Entgegnung an Le Blanc und Bode). Ztschr. Elektrochem. **9**, 156 (1903).

Über die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali. Ztschr. Elektrochem. S. 279. Mit Clark.

Über die Elektrolyse geschmolz. Ätznatron (Schlußwort an Le Blanc und Bode). Ztschr. Elektrochem. S. 333. Mit Clark.

Elektrizität direkt aus Kohle. Mittlg. der phys. Ges. Zürich Nr. 5, S. 11.

Die Elektrolyse von geschm. Bleichlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **35**, 36 (1903).

1904. Electricity direct from carbon. Elektrochem. Ind. **2**, Nr. 1, S. 15.

Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse geschm. organ. Salze. Mit Ernst Berl.

Über die Darstellung von rein geschmolz. Zinkchlorid und seine Elektrolyse. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **39**, 389. Mit Grünauer.

On the electrolysis of fused salts. St. Louis-Festschrift.

Notiz über die Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares. Ztschr. Elektrochem. S. 630. Mit G. Fausti.

1906. Kaliumbleichloride. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **51**, 71. Mit W. Ruckstuhl.

Digitized by Google

Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **51**, 81. Mit Hans Hauser.

1907. Unters. über d. Wanderg. d. Ionen bei der Elektrolyse eines geschmolz. Salzpaares. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **52**, 41. Mit W. Ruckstuhl.

Das Leitvermögen einiger geschmolz. Salze und über die Methode der Bestimmung derselben. Ztschr. phys. Chem. **59**, 17. Mit H. F. Kalmus.

Die Bestimmung der inneren Reibung einiger geschmolz. Salze. Ztschr. phys. Chem. **59**, 244.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 1. Der Neutralpunkt der Wasserstoffelektrode. Ztschr. physikal. Chem. **60**, 422. Mit A. Mohn.

Metallnebel, Stromausbeute und die Theorie der Zuschläge bei der Elektrolyse geschmolz. Salze. Ztschr. Elektrochem. **13**, 582.

Die elektrolyt. Dissoziation geschmolz. Salze. Ber. Deutsch. chem. Ges. **12**, 3308.

Dasselbe. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 4378.

1908. Dichten einiger geschmolz. Salze und deren Mischungen bei verschiedenen Temperaturen. Ztschr. physikal. Chem. **61**, 468. Mit H. Frei u. A. Jabs.

Über Amalgamkonzentrationsketten, chem. Ketten u. Daniellketten mit festen Elektrolyten. Ztschr. phys. Chem. **61**, S. 566 mit M. Katayama.

Zur Thermodynamik von Ketten mit festen Stoffen. Ztschr. physikal. Chem. **62**, 119. Mit M. Katayama.

Neue Bestimmungen der Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger geschmolz. Schwermetallsalze. Ztschr. physikal. Chem. **63**, 109. Mit M. G. Fox.

Zur Thermodynamik von Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten. Ztschr. physikal. Chem. **63**, 121.

Der Molekularzustand der geschmolz. Salze. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 15, 3727. Mit F. Kaufler.

Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode I. Ztschr. Elektrochem. **48**, 781.

1909. Dasselbe II. Ztschr. Elektrochem. **6**, 157. Mit E. Lauber.

Dasselbe III. Ztschr. Elektrochem. **7**, 206. Mit E. Lauber.

Dasselbe IV. Ztschr. Elektrochem. **10**, 293. Mit Percy und E. Spielmann.

Dasselbe V. Ztschr. Elektrochem. **11**, 349. Mit Percy und E. Spielmann.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 2. Die elektrolyt. Dissoziation des Wassers. Ztschr. physikal. Chem. **66**, 6, 733. Mit A. Böhi.

Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. 6. Mittlg. Ztschr. Elektrochem. **17**, 661.

Über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Wallach-Festschrift **9**, 513.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 3. Über die Anwendung der Theorie der elektrolyt. Ionen auf die geschm. Salze. I. Ztschr. physikal. Chem. **70**. 230.

1910. Widerstandsöfen m. elektr. geheiztem Nickeldraht. Ztschr. Elektrochem. **6**, 185. Mit G. v. Hevesy.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 4. Koinzidenz der Durchmesser der Atome. Ztschr. physikal. Chem. **73**, 2, 252.

Über d. elektrolyt. Darstellung des Rubidiums. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **67**, 242. Mit G. v. Hevesy.

1910. Das kapillarelektrische Phänomen im Schmelzfluß. Ztschr. physikal. Chem. **74**, 4, 443. Mit G. v. Hevesy.

Über Alkalihydroxyde I. Ztschr. physikal. Chem. **73**, 6, 667.

„Pyrosole", das kolloidale Phänomen in der glühend flüssigen Materie. Gedenkbuch van Bemmelen.

1911. Leichtmetalle von erheblicher Festigkeit. Denkschrift IIa, Bd. II, S. 200.

Beitrag zur Kenntnis der Natur der Metallnebel in Schmelzflüssen. Ztschr. physikal. Chem. **76**, 6, 732. Mit G. von Hevesy und C. Wolff.

1912. Beitrag zur Theorie der elektrolytischer Ionen. 5. Bemerkungen über die Dissoziation geschmolzener Salze. Ztschr. physikal. Chem. **79**, 1, 63.

Über den gegenwärtigen Stand der Frage der elektrolytischen Dissoziation geschmolzener Salze. Nernst-Festschrift.

1913. Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 6. Über das Leitvermögen des reinen Wassers. Ztschr. physikal. Chem. **82**, 5, 612.

Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei gegen geschmolzene Mischungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid. Ztschr. physikal. Chem. **83**, 4, 459. Mit A. Liebmann.

Beitrag zur Theorie der Aluminiumdarstellung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **83**, 93. Mit A. Jabs und W. Eitel.

Über das binäre System Zink-Zinn, Zn-Cd, Sn-Cd und das ternäre System Zn-Sn-Cd. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **83**, 228. Mit D. Plumbridge.

Das binäre System Aluminium-Zinn. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **83**, 243. Mit D. Plumbridge.

1914. Nachtrag zu: Über das binäre System Zn-Sn usw. von Lorenz und Plumbridge. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **85**, 435.

Beitrag zur Atomistik. 1. Über die örtliche Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. Ztschr. physikal. Chem. **87**, 293. Mit W. Eitel.

Beitrag zur Atomistik. 2. Über die allgemein gültigen Formeln in der örtlichen Verteilung der Teilchen eines kinetischen Feldes. Ztschr. physikal. Chem. **87**, 4, 434.

Beitrag zur Atomistik. 3. Notiz über die Darstellung wäßriger kolloider Lösungen von unedlen Metallen durch Zerstäubung. Ztschr. physikal. Chem. **87**, 4, 507. Mit D. Zaorieff.

Über die Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenvolum. Kolloid-Ztschr. **1**, 4, 6.

Beitrag zur Atomistik. 4. Über die örtliche Verteilung von Rauchteilchen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **87**, 4, 355. Mit W. Eitel.

Beiträge zur Kenntnis des künstlichen Sillimanits. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **88**, 173. Mit W. Eitel.

1915. Neue Untersuchung über Metallnebel. 1. Über Bleinebel im Bleichlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **91**, 46. Mit W. Eitel.

Dasselbe. 2. Über Silbernebel in Silberchlorid- und -bromid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **91**, 57.

Dasselbe. 3. Über Thalliumnebel Tl Clorid und -Bromid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **91**, 61.

Neue Untersuchungen über Metallnebel. Physikal. Ztschr. **16**, 204.

Dasselbe. 4. Über den Belichtungsvorgang im festen Silberchlorid und -bromid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **92**, 1/2, 27. Mit K. Hiege.

Dasselbe. 5. Über eine mangannebelhaltige Schlacke. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **92**, 1/2, 35.

1916. Beitrag zur Atomistik. 5. Zur Lehre von den über einstimmenden Zuständen und über die Berechnung des Volums beim absoluten Nullpunkt aus dem flüssigen Zustand. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 240.

Beitrag znr Atomistik. 6. Über die Berechnung der Raumfüllung der Molekeln aus dichten Packungen nebst einigen Bemerkungen über schon bekannte Methoden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 255.

Beitrag zur Atomistik. 7. Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen. Ztsch. anorgan. allg. Chem. **94**, 265. Mit J. Posen.

Dichtebestimmung an geschmolzenen Silberhaloiden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 288. Mit A. Höchberg.

Über den Molekularzustand von geschmolzenem Chlorsilber. Ztschr. anorgan allg. Chem. **94**, 301. Mit A. Liebmann und A. Höchberg.

Über die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenen Silberhaloiden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 305. Mit A. Höchberg.

Innere Reibung von geschmolzenen Silberhaloiden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 17. Mit A. Höchberg.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 7.

Digitized by Google

Konstitutionsbestimmung von kompl. Salzen durch Überführung und Leitvermögen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **94**, 340. Mit J. Posen.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 8. Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen. Mit J. Posen.

Metallnebel und Pyrosole. Kolloid-Ztschr. **18**, 5, 177.

Beitrag zur Atomistik. 8. Raumerfüllung und Beweglichkeit kompletter anorganischer Ionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **96**, 217. Mit J. Posen.

Beitrag zur Atomistik. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit der einfachen anorgischen Ionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **96**, 231.

1918. Kolloidchemie und Photographie. Über die Trübung des Chlorsilbers. Kolloid-Ztschr. **22**, 3.

Beitrag zur Atomistik. 10. Einreihung der Raumerfüllungszahlen in die Skala der übereinstimmenden Zustände. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **103**, 243.

1919. Über die Trübung des Chlorsilbers und zur Theorie des latenten Bildes. Kolloid-Ztschr. **24**, 1, 42.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit einwertiger organischer Kationen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105**, 175.

Beitrag zur Atomistik. 11. Eine Deutung der Raumerfüllungszahlen. Ztschr. angorgan. allg. Chem. **106**, 46.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 10. Über das Leitvermögen mehrwertiger und mehrstufiger Elektrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **106**, 49.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 11. Über die Grenzwerte des molaren Leitvermögens und die Regeln sie aufzufinden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **108**, 81.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 12. Grenzwerte des molaren Leitvermögens und der Extrapolationsgesetze von Kohlrausch. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **108**, 191.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 13. Über das Leitvermögen mehrwertiger und mehrstufiger Elektrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **109**, 63.

1920. Zur Ableitung der Smoluckowskyschen Formel der Verteilung der Teilchen in einem kinetischen Felde. Ztschr. physikal. Chem. **94**, 254. Mit W. Eitel.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 14. Über das Additivitätsgesetz von Kohlrausch. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **111**, 58.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Ztschr. Elektrochem. **11/12**, 221.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen, 15. Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit der einwertigen organischen Anionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **111**, 148.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 16. Über die Leitfähigkeit, Eigenschaft der Arsinsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **111**, 175. Mit E. Schmidt.

Über die Größe der Kationen der Alkalimetalle. Ztschr. Physik **2**, 175.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 17. Das Leitvermögen der Natriumarsinate. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **112**, 209. Mit E. Schmidt.

Über Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Ztschr. Elektrochem. **17/18**, 383.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 18. Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung der Arsinsäureionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **112**, 269. Mit E. Schmidt.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 19. Über die Bestimmung der Größe des Benzolkerns aus dem Leitvermögen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113**, 131.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 20. Bemerkung zur P. Hertzschen Theorie der Ionenbeweglichkeit. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **113**, 135.

Zur Frage der Hydration der elektrolytischen Ionen. Ztschr. Elektrochem. **19/20**, 424.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 21. Die erste Prüfung der Theorie des Leitvermögens von P. Hertz. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **114**, 209. Mit P. Oswald.

1921. Zur Kenntnis der Siedepunktsverhältnisse. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **115**, 100. Mit W. Herz.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 22. Wanderungsgeschwindigkeiten einiger Ionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **116**, 45. Mit W. Neu.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 23. Über die Leitfähigkeit einiger binärer Elektrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **116**, 161. Mit W. Michael.

Die Regeln der übereinstimmenden Zustände bei geschmolzenen Salzen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 103. Mit W. Herz.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 24. Über das Leitvermögen einiger neutraler Natriumsalze mehrbasischer organischer Säuren. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 121. Mit A. Scheuermann.

Beitrag zür Theorie der elektrolytischen Ionen. 25. Über die scheinbare Größe der Anionen einiger aliphatischer und aromatischer Polykarbonsäuren und des Benzols. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 140. Mit A. Scheuermann.

Über Atom- und Molvolume beim absoluten Nullpunkte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **117**, 267. Mit W. Herz.

Die Auffindung eines Gleichgewichts zwischen Zement und Kalkwasser. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **118**, 193. Mit Haegermann.

Elektrochemische Untersuchungen an Gold-Kupfermischkristallen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **118**, 231. Mit W. Fraenkel nnd M. Wormser.

Kationenvolume im Permutit. Ztschr. Physik **6**, H. 4.

Wie findet man den Grenzwert des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **118**, 209.

1922. Übereinstimmende Zustände und Oberflächenspannung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **120**, 320. Mit Herz.

Das Verhältnis von Schmelzpunkt zu Siedepunkt. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **122**, 52. W. Herz.

Adsorption und übereinstimmende Zustände. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **125**, 48. Mit A. Lande.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 27. Über eine einfache Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Eletrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **125**, 60. Mit A. Lande.

1923. Einige Molekulargewichtsbestimmungen in der Arsinsäure-Reihe. Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 174. Mit E. Brehmer.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 28. Zur Theorie der Ermittlung der Grenzwerte des molaren Leitvermögens starker Elektrolyte. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **126**, 278. Mit A. Lande.

Substitutionsfaktoren der Affinitätskonstanten in der Gruppe der Arsinsäuren. Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 742 Mit E. Brehmer.

Die kinetische Untersuchung der Aceatldehydoxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 187. Mit L. Reiner.

Raumerfüllung und Brechungsquotient. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 205. Mit W. Herz.

Dielektritätskonstante und Raumerfüllung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **127**, 369.

Über die Leitfähigkeiteigenschaften der Arsinsäuren. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **128**, 75. Mit E. Brehmer.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelsfluß. 1. Das System Blei, Cadium und Bleichlorid, Cadmiumchlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **131**, 247. Mit W. Fraenkel und I. Silberstein.

Über die Raumerfüllung im flüssigen und gasförmigen Zustande. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **132**, 36. Mit W. Herz.

1924. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 2. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **134**, 105.

Zur Bestimmung der Adsorption von Gasen und Gasgemischen. Adsorption. 2. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **134**, 251. Mit F. Wiedbrauck.

Digitized by Google

Einige Bemerkungen zur Theorie der Dampfspannungskurve. Aus den Nachrichten der K. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen 1924.

Einige Bemerkungen zur Theorie der Dampfspannungskurve. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 104.

Adsorption. Nr. 4. Über den Umschlag eines Holzkohleadsorbens von Kohlendioxyd und Wasserstoff. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 42. Mit E. Wiedbrauck.

Dielektritätskonstante und Raumerfüllung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 370. Mit W. Herz.

Vergleich von Raumerfüllungszahlen. I. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 372. Mit W. Herz.

1924. Über Siedepunkte und Verdampfungswärmen bei Salzen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 380. Mit W. Herz.

Ein Versuch, Umwandlungstemperatur in die Regeln der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **135**, 374. Mit W. Herz.

Über eine empfindliche Bromprobe. Ztschr. anorgan. allg. Chem. Mit E. Grau.

Über eine empfindliche Probe zum Nachweis von Kieselsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **136**, 95. Mit E. Bergheimer.

Über die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion. Ztschr. angew. allg. Chem. **136**, 97. Mit A. Magnus.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 29. Über eine verbesserte Methode der Leitfähigkeitsmessung durch Einführung des Röhrenverstärkers und ihre Begründung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **136**, 122. Mit H. Klauer.

Über Adsorption Notiz über nen Einfluß der Strömung auf die Adsorption von Gasen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **136**, 147. Mit E. Wiedbrauck.

Über die Nernstsche Ableitung der Clausius Clapeyronschen Gleichung. Ztschr. physikal. Chem. **110**, 40.

Über die Löslichkeit von Chlorsilber und über die Gay-Lussacsche Silbertitration. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **137**, 141. Mit E. Bergheimer.

Über Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 3. Über das Gleichgewicht von Cadmium und Thallium mit Cadmiumchlorid und Thalliumchlorür im Schmelzfluß. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 204. Mit W. Fraenkel und I. Silberstein.

Eine Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von Chlor zu Silber. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 281. Mit E. Bergheimer.

Vergleich von Raumerfüllungszahlen. II. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **138**, 281. Mit W. Herz.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 4. Beitrag zur Theorie II. Ztschr. anorgan. allg. Cchem. **138**, 285.

Kritische Dichte von Salzen. Ztschr. anorgan allg. Chem. **138**, 330. Mit W. Herz.

Über Schmelzelektrolyse. Ztschr. Elektrochem. **30**, 371.

Adsorption. 5. Über den Einfluß der Temperatur auf die Entgasung eines Adsorbens. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **139**, 324. Mit E. Wiedbrauck.

Über eine neue Beziehung zwischen Nullpunktsvolum und kritischer Temperatur. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **140**, 379. Mit W. Herz.

Raumerfüllungszahlen bei flüssigen Gemischen. Ztschr. angew. allg. Chem. **140**, 399. Mit W. Herz.

Zur Kenntnis der Siedepunktsverhältnisse bei geschmolzenen Salzen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **141**, 131. Mit W. Herz.

Die Gesetze der idealen Gase und die Thermodynamik. Festschrift des Physikalischen Vereins, 1924.

Über Freiraumzahlen. I. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **141**, 304. Mit W. Herz.

1925. Über eine neue Beziehung zwischen Nullpunktsvolum und kritischer Temperatur. II. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **141**, 375. Mit W. Herz.

Untersuchung über das Verhältnis Schmelzpunkt: Kritische Temperatur. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **142**, 189. Mit J. J. van Laar.

Molvolumen und Molrefraktion. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **142**, 80. Mit W. Herz.

Adsorption. 6. Adsorptionsgleichgewichte bei Anwesenheit zweier Gase. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **143**, 268. E. Mit Wiedbrauck.

Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven von Salzen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **143**, 336. Mit W. Herz.

Die Dispersoide der Mineralwelt und der Schlacken. Zsigmondy-Fsetschrift Kolloid-Ztschr.

Ableitungen der Grundgleichungen zum Massenwirkungsgesetz für kondensierte und heterogene Systeme. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **145**, 239. Mit J. J. van Laar.

Beitrag zur Theorie der elektrischen Ionen. 30. Das Leitvermögen des Kalium- und Natriumchlorids in wäßriger Lösung und für die Theorie des Leitvermögens von Paul Herz. Prüfung der Theorie des Leitvermögens von P. Herz. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **145**, 277. Mit A. Voigt.

Berechnung von Mischungswärmen kondensierter Systeme. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **146**, 42. Mit J. J. van Laar.

Über die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **147**, 135. Mit W. Herz.

Equilibria between Metals and fused salts. Aufsatz z. Meting d. American Electrochemical Society in Niagara Falls.

Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz I. Handhabung der neuen Formeln. I. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 99.

1926. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß und über eine neue Form des Massenwirkungsgesetzes. Ztschr. angew. allg. Chem. **4**, 88.

Über die neue Form des Massenwirkungsgesetzes für kondensierte und zweiphasige Systeme. Die Naturwissenschaften 14. Jahrg. H. 5, S. 81.

Beitrag zur Theorie der elektrischen Ionen. 31. Überführungszahlen und das Ionenleitvermögen im Lithiumchlorid und Kaliumchlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 304. Mit J. Westenberger.

1926. Erweiterung der neuen Grundgleichungen des Massenwirkungsgesetzes auf den Fall eines Zusatzes zu den Komponenten einer Phase. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 329. Mit J. J. van Laar.

Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz II. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **150**, 343. Mit M. Mannheimer.

Theorie der galvanischen Stromerzeugung kondensierter Systeme. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **151**, 331. Mit J. J. van Laar.

Bemerkungen zu den Arbeiten von B. Neumann und H. Richter, ferner O. Ruff und W. Busch. Das Potential des Fluors bestimmt durch Messung der Zersetzungsspannungen geschmolzener Fluoride. Ztschr. Elektrochem. **3**, 172.

Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz III. Zur theoretischen Berechnung der Isotherme. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **152**, 314. Mit M. Mannheimer.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 5. Über das Gleichgewicht von Zinn und Blei mit Zinnchlorür und Bleichlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **153**, 281. Mit W. Fraenkel und M. Ganz.

Beitrag zur Theorie der elektrischen Ionen. 32. Grenzwertbestimmungen des Leitvermögens der Ionen von KCl, SiCl, NaCl, NaBr KJ. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **155**, 144. Mit J. Westenberger.

Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. 33. Die Überführungszahlen der Anionen von NaClKJ, KBr, KCl und LiCl. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **155**, 273.

Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei Reduktion von Chromsesquioxyd und Urandioxyd mittels Kohlenstoff sowie bei der Einwirkung von Stickstoff auf Urancarbid. Tammann-Festschrift. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **154**, 354.

Beitrag zur Theorie der elektrischen Ionen. 34. Untersuchungen zur Extrapolationsmethode von Lorenz und

Digitized by Google

Lande. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **157**, 313. Mit J. Westenberger.

1927. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 6. Über das Gleichgewicht von Zinn, Cadmium und ihren Chloriden. Wallach-Festschrift. Annalen d. Chem. **453**, 338, 347.

Pyrochemische Daniell- und Gleichgewichtsketten. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **161**, 183. Mit F. Oppenheimer.

Thermodynamische Auswertung des Berührungspotentials zweier geschmolzener Salze in einigen Fällen. Ztschr. physikal. Chem. Cohen-Festband.

1928. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfuß. 7. Zinn, Blei, Zinnbromür, Bleibromid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 247. Mit G. Schulz.

Dasselbe 8. Zinn, Blei, Zinnchlorür, Bleichlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 320.

Dasselbe 9. Zink, Cadmium, Zinkchlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**.

Dasselbe 10. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 258.

Dasselbe 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**, 355. Mit W. Fraenkel und P. Wolff.

Über Dichten von Mischungen aus $CdCl_2$ und KCl im Schmelzfluß. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 372. Mit H. Adler.

Oberflächenspannung einiger geschmolzener Metalle gegen geschmolzene Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **173**, 324. Mit H. Adler.

Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz IV. Zusammenhang zwischen Ausgangsgemisch und Gleichgewichtsmischung. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **174**, 161. Mit P. Wolff.

Bemerkungen zum neuen Massenwirkungsgesetz V. Zur Frage der Rolle der Molzahlen und die Lage der Äquivalenzpunkte. Ztschr. anorgan allg. Chem. **174**, 171. Mit G. Schulz.

Pyrochemische Daniellketten. Bredig-Festschrift. Ztschr. physikal. Chem. Abtlg. A. **137**. Mit F. Michael.

Bemerkungen über das neue Massenwirkungsgesetz 6. Zur Frage der Vertauschbarkeit der Komponenten innerhalb der Gleichung des M. W. G. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**, 257.

Zur Kenntnis der Zersetzungsdrucke von Nitriden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **176**, 289. Mit J. Woolcock.

Die Bestimmung von Attraktionskräften aus chemischen Gleichgewichten. Ztschr. physikal. Chem. **139**, 1. Haber-Festschrift.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 12. Über die Verschiebung des Schmelzgleichgewichts $Cd + PbCl_2 = Pb + CdCl_2$ durch Zusätze zur Metallphase. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **177**, 1. Mit M. Hering.

1929. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 13. Verschiebung des Schmelzgleichgewichts $Cd + PbCl_2 = Pb + CdCl_2$ durch Zusätze zur Salzphase. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**, 34.

1929. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 14. Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts $Cd + PbCl_2 = Pb + CdCl_2$ durch Zusätze zu beiden Phasen gleichzeitig. Zeitschr. anorgan. allg. Chem. **178**, 40. Mit M. Hering.

Dasselbe. 15. Verschiebungen des Äquivalenzpunktes bei dem Schmelzgleichgewicht $Cd + PbCl_2 = Pb + CdCl_2$. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**, 337.

Der Verteilungssatz I. Der ideale Verteilungssatz in Molenbruchform. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**, 346.

Der Verteilungssatz II. Der Verteilungssatz für kondensierte Systeme. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **178**, 366.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 16. Über Verschiebungen der Gleichgewichte durch Zusätze und ihre vorläufige Berechnung nach den Formeln des neuen Massenwirkungsgesetzes. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**, 97. Mit G. Schulz.

Der Verteilungssatz III. Anwendung des van Laarschen Verteilungssatzes auf ein kondensiertes System aus geschmolzenen Metallen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**, 339. Mit G. Schulz.

Über die Berechnung der van der Waalsschen a-Konstanten aus den Dühringschen spezifischen Faktoren gemäß der van Laarschen Formel der Dampfspannungskurve. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**, 293.

Das Zustandsdiagramm Calcium-Natrium. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **179**, 281. Mit R. Winzer.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 17. Das Gleichgewicht zwischen Calcium und Natrium mit ihren Chloriden. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **181**, 193. Mit R. Winzer.

Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 81. Mit H. Velde.

Die Löslichkeit von Natrium und Calcium in ihren Chloriden und Chloridgemischen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 121. Mit R. Winzer.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. 18. Das Gleichgewicht Calcium und Natrium mit ihren Chloriden unter Zusatz von Blei und Antimon zur Metallphase. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **183**, 127. Mit R. Winzer.

Das Verteilungsgleichgewicht von Silber zwischen Blei und Aluminium. Ztschr. anorgan. allg. Chem. Zur Zeit im Druck. Mit F. Erbe.

Bücher.

Elektrochemisches Praktikum. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1901.

Die Elektrolyse geschmolzener Salze. Verlag W. Knapp, Halle 1905.

Elektrochemie geschmolzener Salze (mit Kaufler). Verlag Joh. A. Barth, Leipzig 1909.

Entwicklung der Deutschen chemischen Industrie, acht naturwissenschaftliche Vorträge im Felde gehalten. Verlag Joh. A. Barth, Leipzig 1919.

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Verlag Leopold Voß, Leipzig 1922.

Pyrosole (mit W. Eitel). Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, seine thermodynamische Begründung und Erweiterung, Verlag Leopold Voß, Leipzig 1927.

(Eingegangen 10. September 1929.)

LUDWIG WILHELM GILBERT UND ALESSANDRO VOLTA.

Von *B. Duschnitz.*

160 Jahre sind es her, daß Ludwig Wilhelm Gilbert das Licht der Welt erblickte. Drei Tage zuvor ward Napoléon Bonaparte geboren, und Gilbert fiel die Aufgabe mit zu, der Verwahrlosung entgegenzuwirken, die als Folge napoleonischer Eroberungssucht auf wissenschaftlichem Gebiete in Deutschland Platz griff. Insbesondere gilt dies von der Physik, Chemie und Elektrochemie; und da Gilberts Leben in die Zeit der großen Entdeckungen auf diesen Wissensgebieten fiel, war er

Digitized by Google

auch berufen, der deutschen gelehrten Welt Kunde von diesen zu geben. Es sei daher gestattet, zunächst seinen Werdegang kurz zu streifen.

Ludwig Wilhelm Gilbert wurde als ältester Sohn des Advokaten und Hoffiskals am Kammergerichte, Ludwig Dietrich Gilbert aus Fehrbellin, dessen Voreltern bei Aufhebung des Edikts von Nantes Metz verlassen und sich nach Deutschland gewandt hatten, in Berlin am 12. August 1769 geboren. Schon als sechsjähriger Knabe verlor L. W. Gilbert seinen Vater, der ihm bereits die Lust zu geographischen Studien, die er selbst sehr liebte, so weit mitgeteilt hatte, daß er auf der ihm vorgelegten Karte schon ziemlich bewandert war. Seine Mutter, eine höchst verständige, treffliche Frau, übernahm nun seine alleinige Pflege und brachte ihn im Mai des Jahres 1776 auf das erst zwei Jahre vorher gestiftete Philanthropin zu Dessau, wo er den Unterricht Campes, Basedows, Wolkes und einiger jungen Schweizer genoß.

Im Frühling 1786 bezog Gilbert, da seine Mutter ohne Vermögen mit seinen fünf Geschwistern geblieben war, und er ein damals schon fälliges Stipendium zu genießen hatte, die Universität Halle. Seine Hauptstudien blieben immer Geographie und Mathematik. Am 15. Dezember 1794 promovierte er als Doktor der Philosophie und fing im darauffolgenden Jahre an, Vorlesungen über Mathematik, später auch über Physik zu halten, wurde Observator an der Sternwarte, noch in demselben Jahre, 1795, außerordentlicher Professor und im Jahre 1798 auch Unterbibliothekar.

Nachdem der verdiente F. A. C. Gren am 26. November 1798 gestorben war, wurde Gilbert sein Nachfolger in den Lehrvorträgen über Physik und Chemie, in der Redaktion der von Gren begründeten Annalen der Physik und im Jahre 1801 auch in der ordentlichen Professur der Physik und Chemie. Im Jahre 1808 erhielt er von der Universität Greifswald das Diplom als Doktor der Medizin und 1811 den Ruf als ordentlicher Professor der Physik an der Universität Leipzig, dem er am 26. September 1811 folgte und dort bis zum Tode, der zufolge einer Darmentzündung am 7. März 1824 eintrat, tätig war.

Mehr über das Leben Gilberts mitzuteilen, verbietet hier der Raum. Doch findet der Leser eine umfangreiche biographische Skizze „Versuch über Ludwig Wilhelm Gilberts Leben und Wirken“ von Dr. Ludwig Choulant, Professor an der chirurgisch-medizinischen Akademie zu Dresden, als letzten Aufsatz des letzten von Gilbert begonnenen Bandes 76 der Annalen 1824, dem auch vorstehende Angaben entnommen sind. Hier seien nur noch Gilberts hinterlassene Arbeiten erwähnt, bevor wir auf eine versehentliche Angabe Choulants zurückgreifen.

An eigenen Arbeiten veröffentlichte Gilbert: 1. Handbuch für Reisende durch Deutschland, Leipzig 1791 bis 1795, 2. de natura, constitutione et historia matheseos primae vel universalis seu metaphysices mathematicae commentatio I et II, Halae, 1795 (diese Schrift war Gilberts Inauguraldissertation und erschien als solche 1794). 3. Die Geometrie nach Legendre, Simpson, van Swinden, Gregor a St. Vincentio und den Alten dargestellt, Halle 1798. 4. Kritische Aufsätze über die in München wieder erneuerten Versuche mit Schwefelkiespendeln und Wünschelruten, Halle 1808 (hierzu bemerkte Choulant: Bekanntlich gehörte Gilbert zu den Gegnern des Glaubens an Rhabdomantie, d. h. Wünschelrutenkunst, und ähnlichem, bis jetzt noch ganz unerwiesenem Tand). 5. Dissertatio historico-critica de mistionum chemicarum simplicibus et perpetuis rationibus earumque legibus nuper detectis, Lipsiae I et II, 1811 (erschien am 24. und 25. September bei dem Antritte seines dortigen Lehramtes; es wurden darin die Verdienste Bergmanns, Lavoisiers, Berthollets, Prousts und Richters um die stöchiometrische Chemie gewürdigt, die von Berzelius hierüber gelieferten Arbeiten erläutert und geprüft; das Ganze erschien umgearbeitet und in deutscher Sprache im Band 39 der Annalen). 6. Für jeden verständliche Anweisung, wie man es anzufangen habe, um bei bösartigen Fieberepidemien aller Art sich gegen Ansteckung zu schützen, und der Verbreitung derselben durch mineralsaure Räucherungen Einhalt zu tun; belegt durch eine Sammlung von Erfahrungen im Großen. (Leipzig 1813.)

Außerdem gab Gilbert mehrere fremde Arbeiten heraus, von denen am wichtigsten die als Fortsetzung von F. A. Grens Annalen der Physik seit 1798 ununterbrochen erschienenen Annalen der Physik, seit 1819 auch der physikalischen Chemie waren und blieben. In diesen veröffentlichte Gilbert auch zahlreiche eigene Aufsätze. Seine „Freien Übertragungen“ aus dem Englischen und Französischen wurden zwar anfangs vielfach angegriffen (man wollte wortgetreue Übersetzungen haben, während Gilbert sinngemäß übersetzte); aber gerade durch diese Übertragungen hat sich Gilbert unvergängliche Verdienste erworben, denn durch sie wurden der deutschen gelehrten Welt die grundlegenden Entdeckungen der englischen und französischen Chemiker und Physiker zur Kenntnis gebracht; zwar geschah dies auch durch andere Zeitschriften, insbesonders durch Schweiggers Journal, doch nicht so vollständig und unvermittelt und es läßt sich leicht zeigen, daß gerade die Gilbertschen Übertragungen der Davyschen Versuchsberichte die Arbeiten der deutschen Gelehrten mit der Voltabatterie wesentlich förderten. So findet man z. B. im Band 28, 1808 eine große Zahl von Wiederholungsberichten.

Besondere Vorliebe hatte Gilbert für die Kupferstecherkunst, und als Liebhaberei betrieb er das Sammeln von Kupferstichen, was sein Biograph Choulant auf das Zusammenleben Gilberts mit dem berühmten Zeichner Kolbe auf dem Philan-

Digitized by Google

thropin zu Dessau zurückführte. Doch der Kupferstich, dessen Abbild hier zu sehen ist und das Brustbild Gilberts darstellt, stammt von Prof. Bolt in Berlin und wurde von diesem nach einer wohlgetroffenen Kreidezeichnung von Krüger in Berlin gefertigt.

Ludwig Wilhelm Gilbert.

In Choulants Skizze findet sich nun die folgende Angabe: „Bedeutendere Reisen hat Gilbert nur zwei unternommen, eine frühere mit dem damaligen westfälischen Bergdirektor Heron de Villefosse, durch Westfalen an den Rhein, und eine spätere nach Paris und Lyon durch die Schweiz. Von dem auf diesen Reisen Erlernten und Erfahrenen findet sich vieles in den Annalen der Physik. Außerdem pflegte er jährlich einmal seine am 18. Dezember 1824 in Potsdam ihm im Tode nachgefolgte ehrwürdige Mutter, an der er mit inniger Liebe hing, zu besuchen."

Alessandro Volta.

Demnach entging es Choulant offenbar, daß Gilbert auch eine Reise nach Italien unternahm, mit dem Ziele, Volta zu besuchen. An einer verborgenen Stelle der Annalen, als Fußnote, berichtete Gilbert hierüber, was von Choulant deshalb scheinbar übersehen wurde. Das geschah übrigens auch seitens der Biographen Voltas, denn die Lebensbeschreibung dieses bahnbrechenden Forschers, die A. J. von Oettingen 1900 in Ostwalds Klassiker Nr. 114 an Hand der Urquellen entwarf und interessant genug ist, um hier wiedergegeben zu werden, lautet unter Fortlassung unwesentlicher Teile wie folgt:

Alessandro Volta war am 18. Februar 1745 in Como geboren. Sein Vater Filippo war mit Magdalena de Conti Inzaghi vermählt. Seine Schriften sind sämtlich in Form von Briefen an Freunde und auswärtige Gelehrte abgefaßt. Schon 1769 und 1771 schrieb er zwei elektrische Arbeiten, die an Beccaria und an Spallanzani gerichtet waren. Im Jahre 1774 wurde er als Lehrer der Physik in Como am städtischen Gymnasium angestellt. Er bereiste die Schweiz 1777, befreundete sich mit Horace Bénédicte de Saussure in Genf, lernte in Fernay Voltaire kennen, der einen mächtigen Eindruck auf ihn ausübte. 1779 wurde er als Professor der Physik an die Universität Pavia berufen und jetzt beginnt seine fleißigste Zeit in elektrischen Forschungen. Er besuchte das Ausland 1782 mit seinem Freunde Scarpa zusammen, verweilte längere Zeit in Göttingen bei Lichtenberg, arbeitete in Paris mit Lavoisier und Laplace, in Holland mit van Marum, in England mit Priestley und anderen. Von 1791 an beschränkte er sich ganz und gar auf Versuche, die sich an Galvanis große Entdeckung anschlossen, und brachte es im Laufe von 8 Jahren bis zur bahnbrechenden Entdeckung der Säule. 1801 gelangte eine Einladung von Napoleon an ihn, nach Paris zu kommen und seine Versuche über die Säule dort vorzuführen. Nach Anstellung der Versuche schlug Napoleon vor, Volta eine goldene Medaille zu überreichen, ein Verfahren, das ganz ungewöhnlich am Institut war, aber mit Akklamation angenommen wurde. 1802 wurde er Associé de l'Institut, Offizier der Ehrenlegion und erhielt den Orden der Eisernen Krone. 1810 ernannte Napoleon Volta zum Grafen und Senator von Italien. 1792 wurde Volta bereits Mitglied der Royal Society in London.

1804 wünschte Volta von der Professur in Pavia zurückzutreten, allein Napoleon antwortete auf sein Gesuch: „Ich kann die Verabschiedung Voltas nicht bewilligen. Sind seine Tätigkeiten als Professor zu ermüdend, so mögen sie eingeschränkt werden. Er mag wenn auch nur eine Vorlesung jährlich halten, aber die Universität Pavia wäre in ihrem Herzen getroffen, wenn ich es gestattete, daß ein so berühmter Name aus der Liste ihrer Mitglieder gestrichen würde; übrigens muß ein guter General auf dem Felde der Ehre sterben."

Volta heiratete 1794 Teresina de Pelegrini, von der er drei Söhne hatte, deren zwei, Zannino und Luigi, den Vater überlebten.

Erst 1819 gab Volta seine Professur in Pavia auf und zog sich nach Como zurück, wo er 1823 von einem Schlaganfall betroffen wurde. Er starb am 5. März 1827 im Alter von 82 Jahren. Ein

Digitized by Google

Denkmal wurde ihm in Como im Jahre 1878 errichtet.

Humphry Davy besuchte Volta 1814 und schrieb über ihn: „Volta war ein alter Mann von schwächlicher Gesundheit. Seine Unterhaltung war nicht glänzend, seine Gedanken gut, aber nicht originell. Er hatte ein schlichtes Auftreten. Er war kein Lebe- und Weltmann. Überhaupt sind die italienischen Gelehrten einfach in ihrem Benehmen, lassen es auch an Würde und Anmut fehlen."

Ganz anders urteilte Arago: „Volta war schlank, seine Züge waren edel und regelmäßig, wie bei einer antiken Statue, die Stirne breit, tief vom Denken durchfurcht, er hatte einen Blick, der Seelenruhe mit Geistestiefe verband. Sein Benehmen verriet Spuren seiner ländlichen Jugendgewohnheiten. Viele sahen ihn in Paris täglich zum Bäcker gehen, worauf er auf der Straße die großen Brotstücke verzehrte. Er war schnell im Denken, seine Ideen waren groß, richtig, sein Charakter aufrichtig und freundlich. Ehrgeiz, Geldgier, Rivalität kennzeichneten niemals seine Handlungen, seine Liebe zur Arbeit wurde durch keine weltliche Beimengung getrübt."

Mit diesem Teile der v. Oettingenschen Lebensbeschreibung Voltas wollen wir uns hier begnügen und sie durch die folgende Fußnote Gilberts, die ich auf Seite 336, Band 66 seiner Annalen vom Jahre 1820 vorfand, ergänzen:

„Es mißbillige der Leser nicht, hier den Ausdruck freudiger Erinnerung zu finden an mein Zusammentreffen mit dem ehrwürdigen und unsterblich verdienten Veteran der Physiker auf seines würdigen Schülers, Nachfolgers und Stellvertreters zu Pavia, Configliachis reizendem Landsitze und in Voltas patriarchalischem Hause zu Como, wo ich im vorigen Herbste mehrere Tage im Genuß edler Gastfreundschaft und belehrender Unterhaltung verlebte, und in dem großen Entdecker den einfachsten und bescheidensten Mann bewunderte, dessen Auge noch mit jugendlichem Feuer glänzte, wenn er von wissenschaftlichen Dingen redete, und dessen Ermahnung mir unvergeßlich seyn wird: ‚er sey nun alt, und könne nicht mehr viel für die Wissenschaft thun, nun sey es an Meines Gleichen, ihrem Dienste sich hinzugeben, für sie zu kämpfen, und nicht gleichgültig zuzusehen, wenn man sie verderbe und entheilige'. In so fern es gewiß niemand gelungen seyn würde, ohne Hülfe dessen, was Volta in das Reine gebracht hat, sich in die neu gefundenen paradoxen Wirkungen der Electromotore (lies: Voltabatterien) mit Klarheit zu finden, gebührt auch ihm ein Antheil an der Ehre dieser neuesten unverhofften Erweiterungen der Naturlehre in dem Zweige, den er gewissermaßen geschaffen hat: und welche Freude muß es nicht für Volta seyn, die Zeit noch erlebt zu haben, wo durch sie seinen Entdeckungen und Lehren einigermaßen die Krone aufgesetzt wird."

Gilberts Besuch bei Volta fand demnach im Herbst 1819, also zu einer Zeit statt, wo J. Chr. Oersted, Professor der Physik zu Kopenhagen, seinen das Zeitalter des Elektromagnetismus einleitenden Lateinbrief „Versuche über die Wirkung des elektrischen Konflikts auf die Magnetnadel" noch nicht in die Welt gesandt hat. Am 21. Juli 1820 wurde dieser, die Entdeckung der Ablenkbarkeit einer Magnetnadel seitens eines die Pole der Voltasäule verbindenden Schließungsdrahtes offenbarende Brief geschrieben und in mehreren einzeln gedruckten Exemplaren an führende Gelehrte versandt. Diese klassische Abhandlung löste die grundlegenden Arbeiten Aragos, Ampères, Davys, Faradays u. a. auf elektromagnetischem Gebiete aus und so viel kann hier nur noch gesagt werden, daß sie auch Gilbert mit in den Strudel der Entdeckungen fortriß. Trotz seines Vorsatzes also, zu dem er sich auf Seite 294 seines obigen Bandes bekannte: „ich auch schon längst mit mir darüber einig bin, wissenschaftliche Versuche nur zu meiner eigenen Belehrung anzustellen, um dem mir zugefallenen Teile an dem großen Baue der Wissenschaft (dem Lehren und dem Ausarbeiten dieser Jahrbücher der Naturkunde) nicht zu viel Zeit zu entziehen, und um andere nicht bedenklich zu machen, mir ihre Arbeiten anzuvertrauen" — führte Gilbert sehr umfangreiche Untersuchungen aus. Ihr Ergebnis war sein Aufsatz auf S. 331 bis 391 des oben genannten Bandes, und so erklärt sich auch der letzte Teil der angeführten Fußnote über Volta. Sie ist in mehrfacher Hinsicht von Wert und kennzeichnend sowohl für Gilbert wie auch für Volta, und geeignet, das Charakterbild beider Vorkämpfer im Dienste der Wissenschaft zu ergänzen. Die darin enthaltene Kampfesaufforderung Voltas ist offenbar ein Hinweis auf seinen Triumph über Galvani, dessen Anschauungen eben durch Voltas Wirken schon 1792 völlig überwunden waren. Doch dürfen wir nicht vergessen: wäre nicht Galvani gewesen, so würden wir heute gewiß von Volta nichts wissen. Denn aus dem Streite beider entsprang das Voltaelement, sodann die Voltasäule und der Becherapparat und somit die gesamte heutige Elektrochemie und Elektrotechnik und vieles andere daneben.

Die diesbezüglichen Arbeiten Voltas findet man zuverlässig in Ostwalds Klassiker Nr. 114 und 118 niedergelegt, doch Voltas sämtliche Leistungen in dem italienischen Werke V. Antinoris aus dem Jahre 1816 zusammengefaßt. Diesem entnahm ich auch das hier wiedergegebene Bildnis Voltas, das nach Sabatellis Zeichnung und R. Morghens Stich gefertigt worden ist.

(Eingegangen am 28. Juli 1929.)

Digitized by Google

DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON HYDROXYLAMIN. II[1]).

GLEICHZEITIGE ANWENDUNG DER REDUKTIONS- UND OXYDATIONSPROZESSE.

Von *J. Stscherbakow* und *D. Libina.*

In früheren Versuchen[1]) wurde der Anodenprozeß nicht ausgenützt: die Anode diente nur als Stromleiter und als Energieverbraucher infolge der Sauerstoffentwicklung.

Doch es würde natürlich sehr zweckmäßig sein, neben dem Reduktionsprodukt gleichzeitig auch ein wichtiges Oxydationsprodukt zu erhalten.

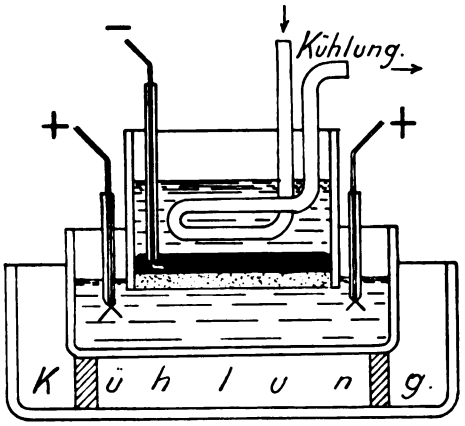


Fig. 1.

Bei Anwendung eines Diaphragmas ist es aber schwierig, den Ionenübergang aus einem Elektrodenraum in den anderen zu verhindern. Nur recht selten ist es möglich, unter Diaphragmaanwendung ohne weiteres die verschiedenen Substanzen an den beiden Elektroden zu halten, ohne daß die Kathoden- und Anodenflüssigkeiten dabei gegenseitig störend wirken. Die Elektrolyse verläuft gewöhnlich glatt, wenn sich unlösliche Produkte an den Elektroden abscheiden. Z. B. liefert die Elektrolyse der Lösung von Bleinitrat einerseits Bleisuperoxyd und andererseits Bleimetall usw.

Aber es gibt eine Möglichkeit, auch lösliche Substanzen zu trennen. Man kann nämlich als gute Scheidewand zwischen Elektroden eine Quecksilberschicht verwenden. So dient z. B. bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes die untere Fläche der Quecksilberschicht als Kathode und die andere als Amalgamsammler, wodurch die Reduktionsprozesse gänzlich getrennt von dem Anolyten und den Anodenvorgängen verlaufen können.

Als Reduktionsprozeß verwandten wir die Reduktion von Salpetersäure zu Hydroxylamin. (Es ist schon bekannt, daß die Gewinnung des Hydroxylamins durch Reduktion von HNO_3 mit Amalgam möglich ist.)[1])

Als Anodenprozeß muß dann ein solcher gewählt werden, der die gleiche niedrige Temperatur beansprucht, die zur Darstellung des Hydroxylamins erforderlich ist.

Von diesem Standpunkte aus erscheint die Elektrolyse des Sulfats zu Persulfat sehr geeignet (vgl. unsere Versuche)[2]).

Wir benutzten bei unseren Versuchen den früher beschriebenen Apparat[3]) und auch die Apparate mit horizontal gerichtetem Diaphragma und Quecksilberschicht (Fig. 1).

Bezeichnen wir ferner als „Anolyt" die zu elektrolysierende Lösung und als „Katholyt" die Lösung, die auf der Quecksilberoberfläche liegt und mit Amalgam reduziert wird.

Als Anolyt haben wir die Lösung von Ammoniumsulfat und als Katholyt eine Lösung von H_2SO_4 mit HNO_3-zugabe angewendet. Die H_2SO_4-Konzentration liegt immer unter 50%, um die Auflösung von Quecksilber zu verhindern, das in Form einzelner Kügelchen (infolge des Wasserstoffs, der die Schicht in Bläschen durchbricht) herausspringt.

---

[1]) Siehe Ztschr. Elektrochem. **35**, 70 (1929). In dieser Schrift bemerkten wir folgende wichtige Druckfehler.

S. 70 v. u. Zeile 15 rechts statt auch keine genügenden lies auch genügende.

S. 70 v. u. Zeile 18 rechts statt ungenügend lies genügend.

S. 71 v. u. Zeile 7 links statt Hydroxylaminform lies „zweite Hydroxylaminform".

S. 71 v. o. Zeile 25 rechts statt $N = \frac{p - 2w}{y}$ lies $N = \frac{p - 2w}{4}$.

S. 72 v. u. Zeile 1 rechts statt $-9{,}7$ lies $+9{,}7$.

S. 72 v. u. Zeile 2 rechts statt $-25{,}7$ lies $+25{,}7$.

S. 73 v. u. Zeile 4 links statt anwesend lies anwesend[1]).

S. 73 v. u. Zeile 18 links statt 0,4 Mol/L lies 0,9 Mol/L.

S. 77 Tabelle Spalte 2 Zeile 2 statt 5 lies 0.

S. 77 Tabelle Spalte 20 statt 42 lies 4,2.

S. 78 v. o. Zeile 21 rechts statt $Z = 6$ lies $y = 6$.

S. 78 v. u. Zeile 14 rechts statt (1) und (2) lies (1) und (3).

S. 78 v. u. Zeile 25 rechts statt (1) und (2) lies (1) und (3).

S. 79 v. u. Zeile 18 links statt 19,5 lies 14,5.

S. 79 v. u. Zeile 23 links statt $+470$ lies -470.

S. 80 v. o. Zeile 6 rechts statt Destillation gereinigt, lies Destillation unter Zugabe von Pb und Bichromat gereinigt,

S. 81 v. u. Zeile 19 und 21 rechts statt Bisulfat lies Bisulfit.

S. 82 v. o. Zeile 2 rechts statt 25 mm lies 15 mm.

S. 82 v. u. Zeile 26 rechts statt 0,25 A/cm² lies 0,15 A/cm².

S. 82 v. o. Zeile 8 bis 15 rechts. Dieser Absatz muß am Ende des vorhergehenden Kapitels stehen.

S. 83 v. o. Zeile 21 links statt Hydroxylamin und die Form II wird . . . lies Hydroxylamin sehr rasch bei Zimmertemperatur. Z. B. werden Hydroxylamin und die Form II vor der Hydrolyse . . .

S. 83 v. o. Zeile 8 rechts statt 0,2 A/cm² lies 0,2 A/cm².

[1]) Frémy, C. R. **70**, 61 1207 (1870); Maumené, C. R. **70**, 147 (1870).

[2]) Ztschr. Elektrochem. **31**, 360 (1925); Russ. Pat. 2280 (15. IV. 1924); Ber. des Ural. Polytechn. Inst. **4**, 99 (1924).

[3]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 73 (1929); Fig. 0.

Digitized by Google

Dabei erfolgt die Bildung der Oxydschicht auf der Quecksilberoberfläche, die den Katholyten vom Amalgam trennt und die Reduktion verhindert.

Bei den ersten Versuchen wurde die Wirkung der verschiedenen Faktoren auf die Elektrolyse festgestellt und für die nachfolgenden Versuche in Betracht gezogen, z. B.; die Reduktionsgeschwindigkeit, die Konzentration von H_2SO_4, HNO_3 und Amalgam, die Temperatur und die Bewegung des Katholyten (durch die vom Boden aufsteigenden Gasbläschen). Der Gang des Anodenprozesses hängt auch von der Temperatur des Quecksilbers und des Anolyten und von der Amalgamkonzentration im Quecksilber ab. Die Spannung wirkt besonders auf alle oben genannten Faktoren.

In Tabelle 1 sind die Resultate von 6 Versuchen angeführt.

Der erste Versuch wurde mit dem großen Apparat (Kathodenfläche 300 cm^2) und die Versuche 3 bis 6 mit dem kleineren Apparat (Kathodenfläche 75 cm^2) ausgeführt. Die Anfangskonzentration der HNO_3 im Katholyten ist bei jedem Versuche durch die Menge der vor dem Versuche zugesetzten Säure bestimmt (das sind die ersten Zahlen in der Kolonne der zugesetzten Säure). Die Anfangskonzentration der H_2SO_4 ist in den Anmerkungen zu jedem Versuche gegeben. Die weitere Säurezugabe ist so berechnet, daß ungefähr die Anfangskonzentration wieder erreicht wird. Die Reduktion und auch die Oxydation wurde nach der Permanganatmethode, wie auch durch Alkalititration bestimmt.

Der Vergleich der Titrationsresultate nach beiden Methoden zeigte, daß sich im Katholyten nur Hydroxylamin ohne bemerkbare Mengen einer anderen Verbindung (wie Form II) gebildet hat.

In den Fällen, wo der Prozeß nicht normal verläuft (starke Gasentwicklung und Herausspringen

Tabelle 1.

Zeit Std.	Amp.-Std.	cm^3 0,1-n-$KMnO_4$-Lösung auf 1 cm^3 vom Katholyten	cm^3 0,1-n-$KMnO_4$-Lösung auf 1 cm^3 vom Anolyten	Stromausbeuten % an Reduktion	Stromausbeuten % an Oxydation	Zugesetzt cm^3 HNO_3 (58%)	Zugesetzt cm^3 H_2SO_4 (50%)	Volt	t° C	Bemerkungen
										Versuch 1
2	8					40	2	12	16	Apparat Fig. 1; D = 35 cm; d = 20 cm; Anolyt 1200 cm^3 gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$; Katholyt 700 cm^3 6% H_2SO_4; D_k = 0,013—0,010 A/cm^2
								25	21	
3	11	1,5	2,4	77	70	—	2	20	18	
								25	22	
										Versuch 2
4,5	17					10	3	16	18	Bei 11 Amp.-Std. ist die Konzentration der HNO_3 im Katholyten ∞ 0.7-n (4,5%)
								25	23	
5,5	26	2,4	3,9	57	55			20	20	
								25	23	
0						20	—	6,5		In Versuch 3 bis 6 wurde der kleine Apparat verwendet, d =
2	2	0,10					2	6,5	12	
4	4	0,15					2			
6	6	1,0	7	34	90		2	7		Versuch 3.
8	8	1,6	8,8	30	80	2	2	7	13	Anfängliche Konzentr. der HNO_3 = 16%.
10	10	1,9		12		3	2	7,5		D_k = 0,013 Amp./cm^2
13	13	1,9	12,5		62			7,8		Die Lösungen wie oben.
										Versuch 4.
0		—				15	—	8,5		Anfängliche Konzentr. der HNO_3 12%.
1	2	0,14		4			2	9	14	D_k = 0.026 Amp./cm^2
2,5	5	1,54		41		3	2	10,5		Die Lösungen wie oben.
4	8	2,60		34			2			
5,5	11	3,45	9,6	29	95	2	—	9,5		
8,5	17	3,45	15,1		69					
										Versuch 5.
0						10	—	9,3		HNO_3 8%.
1	2	1,14		50			2			D_k = 0,026
2	4	2,16		46			3	9,5	14	Katholyt 22% H_2SO_4
3	6	3,04		42			2			
4	8	3,30		10		2		9,8		
5	10	3,30	11		84					
										Versuch 6.
0						10	—	9,5		HNO_3 8%; D_k = 0,026
1	2	1,10		46		1	2	10	14	Katholyt 6% H_2SO_4 + 15 g $(NH_4)_2SO_4$
2	4	1,45		17			2			
3	6	1,45		—						

Anmerkung: Die unterstrichenen Zahlen (v und t°) entsprechen der Durchsichtigkeit des Katholyten.

Digitized by Google

von Quecksilberkügelchen), gelang die Alkalititration infolge der Anwesenheit gelösten Quecksilbers und der Verbindung mit Hydroxylamin im Katholyten nicht. In diesen Fällen wurde der Hydroxylamingehalt nur durch Permanganattitration bestimmt.

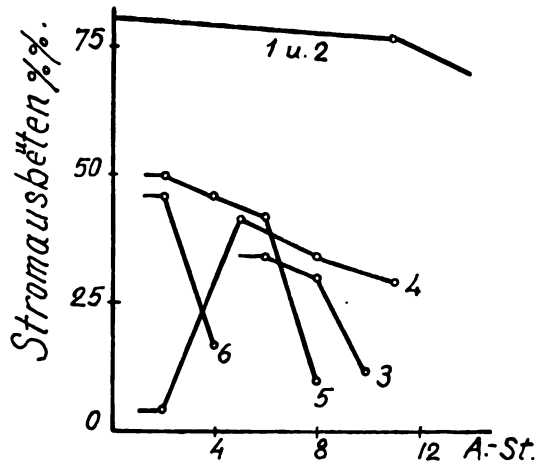


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt, daß sich der Prozeß im großen Apparat (Versuch 1 und 2) günstig vor dem im kleinen Apparat auszeichnet. Wir schreiben dieses der besseren Zirkulation des Katholyten im größeren Apparate zu, da im kleineren Apparat die Windungen des Kühlers viel zu viel Platz einnahmen und den Katholyten trennten.

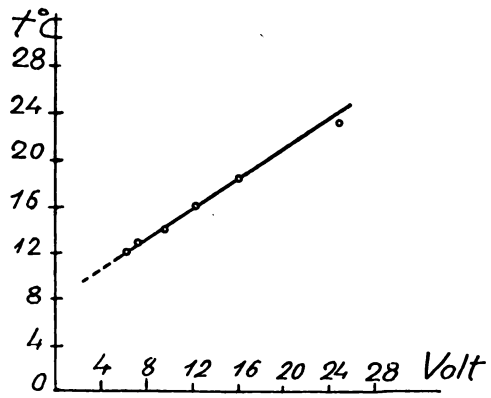


Fig. 3.

Außerdem kann man aus den Versuchen bei Verwendung des kleineren Apparates (Versuch 3 bis 6) ersehen, daßsich die Stromausnutzung bei gleichen D_k mit der Vergrößerung der H_2SO_4-Konzentration erhöht (22 % H_2SO_4 Versuch 4 und 5). Eine höhere H_2SO_4-Konzentration wurde nicht angewandt, infolge der störenden Wirkung der Quecksilberoxyde, die sich an der Kathode bilden. Es wird das Maximum der Stromausbeute an Hydroxylamin beobachtet. Mit der Erhöhung der Anfangskonzentration der HNO_3 verschiebt sich das Maximum rechts vom Koordinatenanfang. Also liegt die günstigste HNO_3-Konzentration im kleinen Apparate bei etwa 8 %; im großen Apparate kann sie niedriger sein (infolge der besseren Zirkulation). Bei geringerer Konzentration als 8 % HNO_3, fällt die Stromausbeute fast bis Null. Fängt man mit hoher HNO_3-Konzentration an, so bildet sich Hydroxylamin nur dann, wenn der HNO_3-Überschuß zerstört wird. Der besondere Versuch unter Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$ zum Katholyten (Versuch 6) ergab als Resultat eine Reduktionsverminderung.

Es ist sehr interessant, die Wirkung der Spannung und der Temperatur auf den Gang der Elektrolyse zu beobachten. Die Reduktion ist am günstigsten nur in einigen engen Temperaturgrenzen. Um diese zu erhalten (wie der Versuch 1 und andere Versuche zeigen), ist nicht nur eine bestimmte Temperatur, sondern auch eine bestimmte Spannung nötig (bei ein und derselben D_k). Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zeigen, daß diese beiden Faktoren zueinander in gerader Proportionalität stehen (Fig. 3). Die Abweichung der Temperatur oder der Spannung um 2 bis 3 % verschlechtert stark den Prozeß; der Katholyt trübt sich infolge der Gasentwicklung.

Die Kontrolle des Prozesses an Hand der Durchsichtigkeit des Katholyten ist in diesem Falle nicht genau, wenn eine zu hohe HNO_3-Konzentration vorhanden ist (höher als 10 bis 15 %) dann ist die Titration des Katholyten zur Kontrolle nötig, weil die Reduktion bei vollkommen durchsichtiger Lösung nicht bis Hydroxylamin, sondern bis zu den Stickstoffoxyden vor sich gehen kann.

Der Anodenprozeß.

Wie aus Persulfatanalysen folgt, hängen die Stromausbeuten des Anodenprozesses vom Reduk-

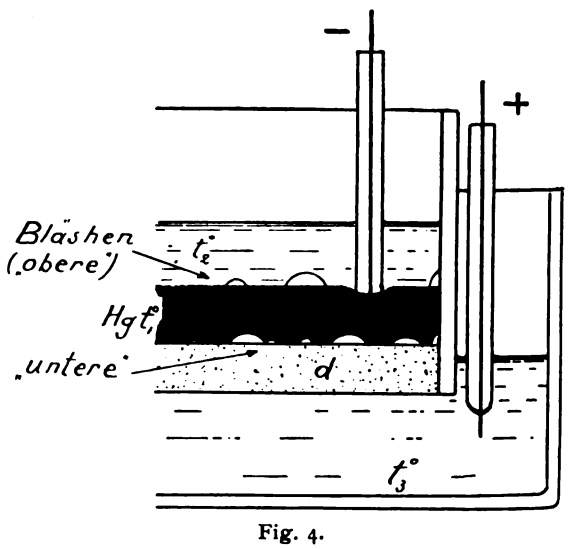


Fig. 4.

tionsgange ab. Selbstverständlich spielt die Stromausbeute an Hydroxylamin keine Rolle dabei, aber die Geschwindigkeit der Amalgamzersetzung ist von Bedeutung. Je schneller das Amalgam zerfällt, um so geringer ist die Konzentration im Quecksilber

Digitized by Google

und desto größer die Möglichkeit der Entladung der Ionen des Alkalimetalles. Andernfalls entladet sich H_2 an der Anolytenseite. Es war deutlich zu sehen, daß die H_2-Bläschen an der unteren Quecksilberfläche kleben und so einen Teil der Fläche von der Stromwirkung ausschließen. (Untere Bläschen Fig. 4.)

Um darum eine konstante Stromstärke zu erhalten, muß man die Spannung erhöhen (die faktische D_k vergrößert sich). Die Erhöhung der Spannung verstärkt das Erwärmen des Diaphragmas und des Quecksilbers, und es wird die H_2-Entladung erleichtert und die Ausbeute an Persalz fehlt. Bei genügend schneller Amalgamzersetzung bildet sich Persulfat gut, wie gewöhnlich bei Quecksilberkathode.

Kathodenprozeß und die Reduktion.

Im Katholyten gehen kompliziertere Erscheinungen vor sich. Die Amalgamzersetzung kann auf zwei Wegen verlaufen: 1. durch Reaktion mit Stickstoffverbindungen (HNO_3, HNO_2, NH_2O_4) unter Bildung verschiedener Reduktionsprodukte und 2. mit dem Wasser unter Bildung von Wasserstoffgas. Fehlt der zweite Prozeß, wie es oben beschrieben wurde, so ist der Katholyt durchsichtig; die Quecksilberfläche bewegt sich leicht infolge großer „unterer" Bläschen, die durch die Quecksilberschicht brechen (Fig. 4). Geht aber noch der zweite Prozeß vor sich, so trübt sich der Elektrolyt zufolge sehr kleiner H_2-Bläschen. In diesem Fall kann die Vergrößerung der Hydroxylaminkonzentrationen im Katholyten ganz aufhören, aber man beobachtet dabei keine Verminderung. Das beweist, daß Hydroxylamin in den angewandten Lösungen nicht weiter reduziert wird (z. B. bis NH_3).

Das Aufhören der Reduktion erfolgt besonders rasch bei Zugabe des Salzes zum Katholyten, das sich im Katholyten aus Amalgam bildet. Die Salzlösung an sich kann die Reduktion nicht hindern, aber bei Vorhandensein zu großer Konzentration kann die Übersättigung des Katholyten an Salz sogleich an der oberen Quecksilberfläche erfolgen. Bei weiterer Amalgamzersetzung findet Salzkristallisation an der Quecksilberfläche statt, d. h. es bildet sich ein Diaphragma, das natürlich die weitere Reduktion unterbricht.

Also auch beim mechanischen Umrühren des Katholyten hört die Hydroxylaminbildung mit Erreichung der Löslichkeitsgrenze des Salzes auf.

Fig. 3 zeigt die Beziehung von Temperatur und Spannung zueinander, die von der D_k fast gar nicht abhängig ist (richtiger gesagt; von der Stromstärke, da die von uns in den Tabellen angeführte D_k auf die ganze Kathodenfläche des Quecksilbers berechnet ist). Es ist aber unmöglich, die Quecksilberoberfläche zu berechnen, die unten mit H_2-Bläschen bedeckt ist. Die Punkte, die auf Fig. 3 bezeichnet sind, entsprechen einer D_k von 0,010 bis 0,013 A/cm², bis auf den Punkt bei 14°, der aus dem Versuche mit der $D_k = 0{,}026$ A/cm² entnommen wurde. Dieser Punkt weicht etwas nach unten von der Geraden ab. Dies beweist, daß bei erfolgender D_k-Erhöhung eine größere Spannung bei sonst gleichen Verhältnissen nötig ist, oder die Katholytentemperaturen bei ein und derselben Spannung niedriger sein müssen. Das kann man nur damit erklären, daß durch Stromvermehrung die Quecksilbererwärmung unnötig gesteigert wird (was auch beim Versuche beobachtet wurde), wodurch ein großer Unterschied zwischen der Temperatur des Quecksilbers und des Katholyten begünstigt wird. Überhaupt ist die faktisch günstige Temperatur für die Reduktion an der Berührungsfläche des Amalgams und des Katholyten eine mittlere zwischen der Temperatur t_2 des ganzen Katholyten und t_1 des Quecksilbers. Das Quecksilber wird durch den Katholyten gekühlt, da es vom Anolyten durch eine recht dicke Tonschicht (Diaphragma) getrennt ist.

In den Versuchen Tabelle 1 ist die Quecksilbertemperatur um 1 bis 2° C höher als die Katholytentemperatur.

Bei Spannungserhöhung über die Grenze hinaus ist es schon unmöglich, infolge der eintretenden Temperaturerhöhung ein günstigeres Reduktionsergebnis zu erhalten, da neben der Entladung der Alkalimetalle an der Kathode die Entladung des H_2 zunimmt und damit die Stromausbeute an Amalgam fällt. Die Temperatur muß niedriger sein (vergleiche den letzten Punkt Fig. 3). Also existiert eine gerade Proportionalität zwischen t^0 und V nur in verhältnismäßig engen Grenzen 12—20° und 7 bis 17 Volt.

Den allgemeinen Elektrolysengang kann man sich auf folgende Weise vorstellen. Einige Minuten nach der Stromeinschaltung vermindert sich die Alkaliionkonzentration in den Poren des Diaphragmas und wird verhältnismäßig langsam durch Diffusion und Wanderung ergänzt. Der Wasserstoff fängt an, sich gering zu entladen, und die „unteren Bläschen" bedecken einen Teil der Kathodenfläche. Um den konstanten Strom zu erhalten, ist eine Spannungsvergrößerung nötig. Dabei muß man die Kühlung des Katholyten so regulieren, daß die Schnelligkeit der Amalgamzersetzung bei der Reduktion der Geschwindigkeit des Amalgamzuflusses von unten entspricht. Als Zeichen solcher Beziehung dient die Durchsichtigkeit des Katholyten. Bei Ansammlung von Amalgam im Quecksilber, ist es notwendig, die Katholytentemperaturen zu erhöhen, um die Amalgamzersetzung zu beschleunigen. Andererseits ist es, um den Strom konstant zu halten, auch noch nötig, die Spannung zu erhöhen, da bei konzentriertem Amalgam und höherer Temperatur die Menge der „unteren Bläschen" zunimmt, d. h. die Kathodenfläche verkleinert wird. Bei Erhöhung von t^0 und V über die bekannten Grenzen wird die gerade Proportionalität zwischen

Digitized by Google

ihnen infolge der enormen Entladung von Wasserstoff von unten gestört.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Apparate konstruiert und Versuche ausgeführt, um den Kathoden- und Anodenprozeß gleichzeitig anwenden und damit Reduktions- und Oxydationsprodukte erhalten zu können.

2. Um die Vermischung der Oxydations- und Reduktionsprodukte zu verhindern, wurde der Apparat mit der Quecksilberkathode angewandt. Die untere Kathodenfläche dient für die Kationenentladung, die obere für die Reduktionsprozesse durch die Wirkung des nach oben steigenden Amalgams.

3. Mit dem oben beschriebenen Apparate wurde die gleichzeitige Darstellung von Hydroxylamin und Persulfat ausgeführt.

Der Anodenprozeß.

4. Beim Anodenprozeß werden die gleichen Erscheinungen entsprechend den früher von uns festgestellten Beziehungen[1]) wahrgenommen.

Der Kathodenprozeß.

5. Es wurde HNO_3 in H_2SO_4 und HCl-Lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedener Temperatur und Kathodenstromdichte der Reduktion unterworfen.

6. Um den günstigsten Reduktionsverlauf zu erreichen, muß man sich in bezug auf Temperatur, Spannung und Konzentration der HNO_3 in engen Grenzen halten, während für die H_2SO_4-Konzentration weitere Grenzen existieren.

7. Als genaues Kennzeichen des günstigen Reduktionsverlaufes dient die Durchsichtigkeit der Lösung. Die Abweichung um 2 bis 3% von den günstigen Verhältnissen ruft Lösungstrübung infolge Bildung der kleinen Gasbläschen (Wasserstoff oder Stickstoffoxyde) hervor.

8. Bei ungünstigem Reduktionsverlauf geht die Wasserstoffentwicklung vor sich: a) an der oberen Quecksilberfläche bei zu großer Amalgamkonzentration, bei ungenügender HNO_3-Konzentration, bei falsch gewählter Temperatur und Spannung, bei Bildung einer Diaphragmaschicht am Quecksilber, b) an der unteren Quecksilberschicht, wo die Kationen sich entladen, bei Übersättigung des Quecksilbers durch Amalgam (ungenügender Zerfall von oben), bei nicht entsprechenden t und V.

9. Der Reduktionsprozeß wird verhindert infolge Ansammlung des Salzes in der Lösung, das beim Amalgamzerfall entsteht. Bei Abwesenheit des mechanischen Rührens der Lösung wird scheinbar an der Quecksilberfläche eine Schicht der übersättigten Salzlösung und ihrer Kristalle gebildet. Zufolge der diaphragmierenden Wirkung der letzteren hört die Reduktion auf.

(Eingegangen 24. Juni 1929.)

[1]) Ztschr. Elektrochem. **31**, 360, 607 (1925); **32**, 267 (1926).

OXYDATION VON ALKALIPLUMBIT ZU PLUMBAT DURCH SINUSWECHSELSTROM.

Von *Franz Jirsa.*

III. Mitteilung.

In der vorangehenden und gleichgenannten Arbeit[1]) wurde festgestellt, daß sich Alkaliplumbit durch Sinuswechselstrom zu Plumbat oxydiert.

Der Einfluß vieler Faktoren wurde einzeln studiert, so der des Elektrodenmaterials, der Konzentration der Lauge, der Stromdichte und der Periodenzahl auf die Stromausbeute an Plumbat. Eine theoretische Erklärung dieser Ergebnisse konnte seinerzeit nicht gegeben werden. Erst heute kann der Verfasser die Prozesse erklären, die bei der Elektrolyse des Plumbits durch Wechselstrom verlaufen. Von vornherein muß erwähnt werden, daß die hier gegebene Erklärung vorläufig nur hypothetisch ist. Es zeigte sich nämlich als ganz unmöglich, die komplizierte Abhängigkeit der Ausbeute von den genannten Faktoren ohne die Voraussetzung der sogenannten Kathodenpassivität, zu erklären. Ihre Funktion bei der Elektrolyse durch Wechselstrom wurde zwar experimentell noch nicht bewiesen, so daß sie wirklich nur hypothetisch ist. Aber die Versuche, die Verfasser eben durchführt, sprechen für ihre Existenz, und die gegebenen Erörterungen sind also doch berechtigt.

Die anodische Passivität ist, wie bekannt, eine sehr häufige Erscheinung. Ein Metall löst sich bei anodischer Polarisation anfangs quantitativ, aber nach bestimmter Zeit hört dieser Vorgang auf, das Potential der Elektrode steigt fortwährend zu positiveren Werten, bis sich endlich Sauerstoff bildet, der die ganze Stromarbeit konsumiert, so daß das Metall sich nicht mehr löst und die Anode gänzlich passiv bleibt. Wir kennen Fälle, wo eine amikroskopische Schicht von Oxyd genügt, Metalle praktisch ganz unlösbar zu machen, und diese stellen dann ein vollkommen intaktes Material dar. Die Ursache dieser Anodenpassivität muß nicht immer die Oxyddeckschicht sein. Wir können hier über die Ursache der Passivität nicht diskutieren und verweisen deshalb auf spezielle Literatur[1]). Wir brauchen bei unseren Erörterungen nicht die nichtdefinitiven Anschauungen über die Entstehung der Passivität zu kennen. Hier genügt

[1]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 192 (1927).

[1]) Siehe Fritz Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen.

Digitized by Google

uns die Tatsache ihrer Existenz und die allgemeine Charakteristik ihres Verlaufs. Theoretisch gibt es keine Einwände gegen die Voraussetzung der Existenz analoger, passiver Erscheinungen bei der Kathodenreduktion fester Oxyde. Die Existenz der sogenannten Kathodenpassivität können wir voraussetzen. Formell wären sich beide Passivitäten ähnlich. Sie schwächen die effektive Wirkung des Stromes auf das Elektrodenmaterial, aber im Verlauf, hauptsächlich im Schlußverlauf, unterscheiden sie sich. Bei der Anodenpassivität bekommt die Elektrode gleich ein positives Potential, wogegen das negative Potential des ursprünglichen Elektrodenmaterials überhaupt nicht zur Geltung kommt. Nicht nur, daß das positive Potential, das allgemein die Oxydationsprozesse charakterisiert, sich hält, sondern es steigt sogar, bis Sauerstoffentwicklung entsteht. Dieser Sauerstoff kann verschiedene Stoffe, die dem Elektrolyten zugegeben worden sind, oxydieren. Mit anderen Worten, die Dauer der anodischen Passivität bedroht nicht wesentlich die Oxydation als eigentliches Phänomen der anodischen Polarisation. Bei der Kathodenpassivität aber müssen wir uns ein ganz anderes Bild machen. Falls die Oxydelektrode bei der Reduktion passiv ist, wird ihr Potential während des ganzen Prozesses positiv sein. Es findet also weder Reduktion des Oxyds noch Wasserstoffentwicklung statt, noch weniger eine Reduktion im Elektrolyten. Mit anderen Worten, die Kathodenpassivität verursacht, daß der Reduktionseinfluß der eigenen Kathodenpolarisation gar nicht zustande kommt. Und da die Stromarbeit durch etwas konsumiert werden muß, fungiert die passive Kathode als erhöhter Widerstand und der Strom wandelt sich in Wärme, ohne dabei chemisch irgendwie tätig zu sein.

Diskutieren wir jetzt den Wechselstrom. Seine positive Komponente oxydiert, die negative reduziert. Stellen wir uns vor, daß die Elektrode anodisch und kathodisch passiv ist. Das Ergebnis wird sein, daß der oxydierende Einfluß der Anodenkomponente sich im Elektrolyt betätigen wird, nicht aber der Reduktionseinfluß der Kathodenkomponente. Der Wechselstrom wird also unipolar arbeiten. Ob der anodische Effekt ganz rein sein, oder nur ein Teil der Halbperiode, wird natürlich von der Größe der Kathodenpassivität abhängig sein. Diese charakterisiert eigentlich das Elektrodenmaterial bei der Elektrolyse mit Weehselstrom. Bei Annahme ihrer Existenz haben wir den Schlüssel zur Lösung des sonst gänzlich unerklärlichen Einflusses des Elektrodenmaterials auf die Stromausbeute bei der Oxydation durch Wechselstrom. Ich hatte schon einige Male Gelegenheit, zu zeigen, daß bei der Elektrolyse der alkalischen Laugen durch Wechselstrom Kupfer und Silberelektroden sich oxydieren[1]). Suspensionen, die dabei entstehen, sind kein Metall, sondern die Oxyde Cu_2O und Ag_2O. Die genannten Elektroden sind typisch anodisch passiv. Durch die Anodenkomponente des Wechselstromes oxydieren sie sich, und die sich bildenden Oxyde werden durch die Kathodenkomponente reduziert. Aber diese Reduktion bleibt bei den niedrigsten Oxyden stehen. Dies ist aber nur dadurch möglich, daß die Elektroden auch kathodisch passiv sind. Diese Voraussetzung ist notwendig; denn es gibt keine Möglichkeit einer anderen Erklärung. Schauen wir nun, zu welchen Ergebnissen die Hypothese von der Kathodenpassivität in unserem Falle führt, d. h. die Oxydation des Plumbits in Plumbat.

1. Betrachten wir zuerst die Verhältnisse bei der Elektrolyse an den Palladiumelektroden und setzen wir voraus, daß die Plumbitlösung einfach in Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ dissoziiert ist und daß die Palladiumelektroden im Moment der negativen Komponente des Wechselstromes kathodisch nicht passiv sind. Der Verlauf der Elektrolyse wird dann folgender sein: Die Anodenkomponente oxydiert die Palladiumelektrode, diese aber wird passiv, so daß bei ihrem hohen Anodenpotentiale die Oxydation

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

verlaufen kann. Nun gelangt die Kathodenkomponente zur Geltung. Da die Anodenkomponente bei der Oxydation nicht quantitativ verbraucht wurde und Kathodenpassivität gemäß unserer Voraussetzung nicht besteht, wird die Reduktion der Elektrode im vollen Maße bis zum Metall gehen und das noch, bevor der Reduktionseinfluß der negativen Komponente erschöpft ist, so daß der verbleibende größte Teil sich in der Reduktion des Gelösten geltend macht, und es spielt sich der umgekehrte Prozeß:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$$

ab. Das Resultat der Elektrolyse wird also Null sein, denn was durch die Anodenkomponente oxydiert wurde, wird durch die Kathodenkomponente reduziert. Nun haben die Versuche gezeigt, daß nicht nur die Ausbeute an Plumbat gleich Null ist, sondern, daß dieselbe von der Konzentration der Lauge abhängt. Es muß hier also vor allem ein bestimmter Faktor wirken, der von der Natur der Lösung abhängig ist, also von deren Ionisation. Dieser Faktor schwächt die rückgängige Reduktion der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, und seine Aktionsfähigkeit muß in irgendwelchem Zusammenhange mit der Konzentration der Lauge sein. Auf der Ausbeutekurve bei Palladiumelektroden (Fig. 1) sehen wir, daß sie dieselbe Form und denselben Verlauf hat wie die Löslichkeitskurve des Bleies in Laugen bei der Wechselstromelektrolyse (siehe Jirsa und Fabinger, Die Auflösung des Bleies in den alkalischen Laugen mittels Sinuswechselstrom[1]). Anscheinend bestimmen die Oxydation

[1]) Siehe Emma Jirsa, Kolloid.-Ztschr. **40**, 28 (1926).

[1]) Physikal. Chem. **109**, 260 (1924).

Digitized by Google

dieselben Umstände, wie die Auflösung des Bleies und deshalb wird auch die Erklärung dieselbe sein im Sinne der Le Blancschen Theorie[1]). Die $Pb^{''''}$-Ionen, die durch die Anodenkomponente entstehen, treten mit Hydroxylionen zu komplexen Anionen zusammen und entziehen sich auf diese Weise der Reduktion. Die Menge der verschonten

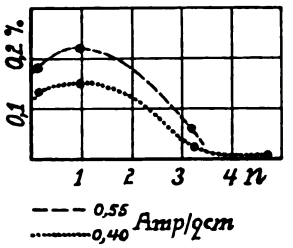


Fig. 1.

$Pb^{''''}$-Ionen, also die Ausbeute an Plumbat wird von den Bedingungen abhängig sein, die die Entstehungsgeschwindigkeit dieser Anionen bestimmen. Solange die Lauge verdünnt ist, bilden sich nur wenige komplexe Anionen, denn Plumbat ist hydrolytisch gespalten. Deshalb wird die Menge der aufgefangenen $Pb^{''''}$-Ionen groß sein und die Ausbeute gering. Mit der Konzentration der Lauge steigt die Möglichkeit der Entstehung der komplexen Ionen

$$Pb^{''''} + 5\,OH' \rightleftarrows 2\,H_2O + HPbO_3', \quad . \quad . \quad (1)$$

die der Reduktion nicht unterliegen, und die Ausbeute steigt. Wenn aber in einer höheren Konzentration als 1 n-NaOH ein neuer Prozeß

$$Pb^{''''} + 6\,OH' \rightleftarrows 3\,H_2O + PbO_2'' \quad . \quad . \quad (2)$$

eintritt, so sinkt die Ausbeute. Ersichtlich verläuft der Prozeß (2) etwas langsamer als (1), so daß eine größere Zahl der $Pb^{''''}$-Ionen durch die Reduktion betroffen wird. Auf der Kurve sehen wir noch eine dritte Biegung. Diese ließ sich wieder durch einen neuen Prozeß

$$Pb^{''''} + 8\,OH' \rightleftarrows PbO_4'''' + 4\,H_2O \quad . \quad . \quad (3)$$

erklären. Auf diese Weise wäre die Abhängigkeit der Stromausbeute des Plumbats von der Laugenkonzentration aufgeklärt. Die Existenz der komplexen Anionen PbO_3'' und PbO_4'''' ist von einer anderen Seite bestätigt worden. Grube[2]) nimmt diese auf Grund seiner Versuche ebenfalls an und führt für die Existenz der PbO_4''''-Anionen als das anfängliche Konzentrationsgebiet 4,5 n-NaOH an. Dieselbe Grenze findet sich auf der durch uns erhaltenen Kurve, wenigstens beiläufig. Wenn die Ausbeute an Plumbat nur von den Ionenverhältnissen in der Lösung abhängig wäre, so müßte die Ausbeute nur von diesem Faktor abhängig sein und das Elektrodenmaterial würde dann keine Rolle spielen. In Wirklichkeit sehen wir jedoch, daß die Wahl des Materials einen bedeu enden Einfluß hat. Eine verschwindende Ausbeute geben Gold- und Cadmiumelektroden, eine viel größere geben solche von Palladium und die größte Ausbeute Nickelelektroden. Diese Tatsache überzeugt uns davon, daß die Komplexität nicht der einzige Faktor ist, der die $Pb^{''''}$-Ionen vor Reduktion schützt.

Wenn die Palladiumelektroden nicht kathodisch passiv wären, so sollte die Ausbeute ebenso gering sein wie an denen aus Gold oder Cadmium, deren Passivität ganz verschwindend ist. Die Annahme der Wirkung der kathodischen Passivität ist also auch bei den Palladiumelektroden nötig. Der Unterschied zwischen diesen und den Nickelelektroden ist also ein quantitativer. Die Passivität des Palladiums ist nicht vollkommen. Ein Teil der $Pb^{''''}$-Ionen wird immer durch die Kathodenkomponente des Wechselstromes aufgefangen, weshalb die Ausbeute kleiner ist als an Nickel-

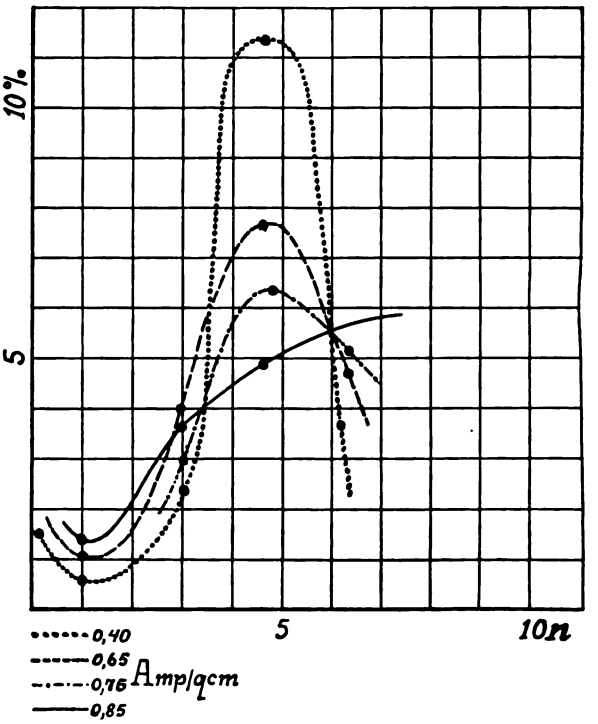


Fig. 2.

elektroden, die kathodisch völlig passiv sind. Den Beweis der Existenz der kathodischen Passivität an Palladiumelektroden können wir auch in einer anderen Erscheinung erblicken. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, ist die Ausbeute relativ um so größer, je größer die Stromdichte ist. Begreiflich, denn sowohl die kathodische als auch die anodische Passivität steigt mit der Stromdichte, und diese Eigenschaft ist typisch für ein Passivitätsphänomen. Kurz, die Abhängigkeit der Ausbeute an Plumbat an Palladiumelektroden bei Wechsel-

[1]) Ztschr. Elektrochem. **9**, 636 (1903): **11**, 8, 705 (1905); Physikal. Chem. **47**, 213.
[2]) Ztschr. Elektrochem. **28**, 760 (1922).

Digitized by Google

stromelektrolyse ist das Resultat einer kombinierten Einwirkung zweier Faktoren, der Komplexität des Plumbats und der Kathodenpassivität.

2. Sprechen wir nun über die Nickelelektroden. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration der Lauge ist entgegengesetzt bei den Palladiumelektroden (siehe Fig. 2). Allerdings ist die Lage der Maxima und der Minima in beiden Fällen gleich. Mit Rücksicht auf die vollkommene Antibasie der Kurven läßt sich die Erklärung nicht auf analoge Weise wie bei Palladium geben. Da wir bei diesem eine teilweise kathodische Passivität voraussetzten, so müssen wir bei Nickel eine vollkommene Passivität annehmen. Die Nickelelektroden werden durch die kathodische Komponente überhaupt nicht reduziert und behalten während der ganzen Dauer derselben das positive Potential. Die Geschwindigkeit, mit der die komplexen Anionen entstehen, ist für die Ausbeute von keiner Bedeutung, denn wenn sich auch dieselben überhaupt nicht bildeten, wäre die Ausbeute gleich groß. Die Ionen $Pb^{''''}$ können sich in keinem Falle auf der Elektrode entladen, weil das Potential der Elektrode niemals bis zu negativen Werten sinkt. Nehmen wir an, daß der Prozeß:

$$Pb^{''} + 2 \oplus \rightarrow Pb^{''''}$$

einen primären Oxydationsprozeß bei der Elektrolyse vorstellt. In einer verdünnten Lauge ist die Konzentration der Ionen $Pb^{''}$ bedeutend und deshalb ist die Möglichkeit der Oxydation auch größer als in einer konzentrierteren Lauge, wo immer mehr nur die Anionen $HPbO_2'$ erscheinen zum Nachteile der Konzentration der Ionen $Pb^{''}$. Deshalb sinkt auch an den Nickelelektroden die Ausbeute mit der Konzentration der Lauge, wenn wir von einer 0,1 n-NaOH ausgehen. Von der Konzentration 1,5 n-NaOH ab steigt die Ausbeute wieder. Das kann damit erklärt werden, daß sich hier die Anionen PbO_2'' entladen:

$$PbO_2'' + H_2O + 2 \oplus \rightarrow H_2PbO_2 + O \rightarrow H_2O + PbO_2 .$$

Wenn die Konzentration der Lauge 4,5 n erreicht, so sinkt die Ausbeute. Nach Grube entstehen von dieser Grenze ab in der Lösung Anionen PbO_4''''. In diesem Momente fängt wahrscheinlich die Konzentration der für die Ausbeute wichtigen Anionen PbO_2'' zu sinken an, die Ionen OH' überwiegen und es beginnt der Prozeß

$$2\,OH' + 2 \oplus \rightarrow H_2O + O,$$

der die Stromarbeit auf Kosten der Ausbeute an Plumbat konsumiert. Wie ersichtlich, indizieren uns die Ausbeutekurven auf den Nickelelektroden übereinstimmend mit der vorhergehenden auf anderem Materiale erhaltenen Ausbeuten die Ionisationsverhältnisse der Plumbat- resp. Plumbitlösung.

Prag, Privatlaboratorium für physikalische Chemie, Mikulandská 3.

(Eingegangen 17. Juni 1929.)

ZUR ELEKTROCHEMIE DES MERCUROIONS.

Von *A. E. Brodsky.*

In einer früheren, gemeinsam mit J. Scherschewer unternommenen Arbeit[1]) wurden folgende Ketten in Wasser bei 4 Temperaturen gemessen:

(I) $Hg \mid Hg_2(NO_3)_2\ c_n \mid KNO_3$ ges. $\mid Hg_2(NO_3)_2\ c' \mid Hg$

(II) $Hg \mid Hg_2(NO_3)_2\ c_n \mid KNO_3$ ges. $\mid KCl\ c'\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$

(III) $Hg \mid Hg_2(NO_3)_2\ c_n \mid KNO_3$ ges. $\mid KBr\ c'\ Hg_2Br_2 \mid Hg$

mit c_n zwischen 0,0466 — 0,000364 Mol/lit und c' zwischen 1,0 — 0,01 Mol/lit. Die Ergebnisse dieser Messungen können zur Berechnung der Aktivitäten von $Hg_2(NO_3)_2$ in Lösung und folglich zur genaueren Berechnung der Löslichkeitsprodukte der Mercurosalze ebenso wie zur Feststellung des $Hg_2^{''}$-Normalpotentials dienen.

I.

Für die Kette (I) (wenn durch n die Verdünnung der Stammlösung bezeichnet wird) und

$$c_n = 0{,}0466 \cdot n \text{ Mol/lit } Hg_2(NO_3)_2 + \text{ca. } 0{,}005 \cdot n \text{ Mol/lit } HNO_3\ ^1)$$

gilt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1 f_1}{c_n f_n} = \frac{RT}{2F}\left(\ln \frac{1}{n} - \ln f_1/f_n\right)$$

(f_n der Aktivitätskoeffizient des $Hg_2^{''}$ in Lösung bei der Verdünnung n). Die E wurden sowohl aus den Ketten (I) direkt gemessen, als auch aus je zwei Ketten, (II) oder (III) berechnet. Die Mittelwerte (auf Diffusionspotentiale nach Bjerrum korrigiert, etwa + 0,0001 V) und die daraus berechnete $\log f_1/f_n$ sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die einzelnen Aktivitätskoeffizienten lassen sich leicht berechnen, wenn die $\log f_1/f_n$ gegen $\sqrt{n}$ auf eine Kurve getragen werden. Da

$$\lim (\log f_n)_{n=0} = 0,$$

so ergibt der Schnittpunkt der Kurve mit der $\log f$-Achse direkt den $\log f_1$. Die Extrapolation läßt sich glatt durchführen, da die Kurve, außer im Punkt $n = 1$, wo das Debye-Grenzgesetz noch

[1]) A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, diese Ztschr. **32**, 1 (1926).

[1]) In l. c. 1926 ist fehlerhaft 0,05 Mol/lit HNO_3 angegeben.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten von $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

n	t = 10,8°		t = 14,9°		t = 19,2°		t = 27,0°	
	E	log f_1/f_n	E	log f_1/f_n	E	log f_1/f_n	E	log f_1/f_n
1 : 2	0,0054	− 0,1102	0,0056	− 0,1066	− 0,0052	− 0,1228	0,0055	− 0,1162
1 : 4	0,0111	− 0,2092	0,0110	− 0,2171	− 0,0108	− 0,2310	0,0114	− 0,2161
1 : 8	0,0175	− 0,2813	0,0173	− 0,2959	− 0,0171	− 0,3131	0,0178	− 0,3049
1 : 16			0,0245	− 0,3449			0,0254	− 0,3505
1 : 32	0,0313	− 0,3941	0,0316	− 0,3969	− 0,0221	− 0,7410	0,0345	− 0,3452
1 : 64	0,0386	− 0,4332	0,0424	− 0,323	− 0,0292	− 0,7992	0,0434	− 0,3462
1 : 128	0,0501	− 0,3272	0,0514	− 0,309	− 0,0315	− 1,0792	0,0566	− 0,2052

nicht erfüllt ist und bei $n = 64/128$, wo die Hydrolyse stark hervortritt, geradlinig verläuft. Als Beispiel ist die Fig. 1 für 14,9° wiedergegeben. Aus dem so ermittelten log f_1 und aus den betreffenlog f_1/f_n lassen sich die log f_n berechnen. Sie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

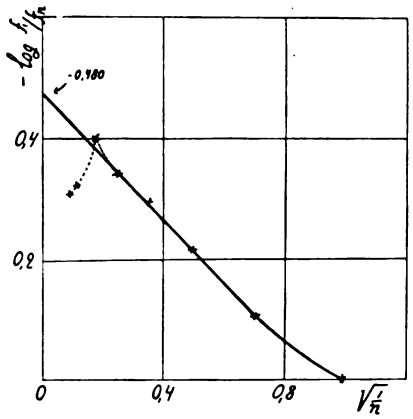


Fig. 1.

Tabelle 2.

Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von $Hg_2^{\cdot\cdot}$.

n	t = 10,8°	t = 14,9°	t = 19,2°	t = 26,5°
1 : 1	− 0,475	− 0,480	− 0,500	− 0,486
1 : 2	− 0,365	− 0,373	− 0,377	− 0,370
1 : 4	− 0,265	− 0,263	− 0,269	− 0,270
1 : 8	− 0,194	− 0,184	− 0,187	− 0,181
1 : 16	—	− 0,135	—	− 0,136
1 : 32	− 0,081	− 0,083	—	—
1 : 64	− 0,042	—	—	—

Die Angaben dieser Tabelle sind auf die Konzentrationen beschränkt, bei denen die Einwirkung der Hydrolyse sich noch nicht merklich ausübt.

Auf eine Kurve gegen $\sqrt{c_n}$ aufgetragen, zeigen die so gewonnenen log f_n in den erwähnten Grenzen eine volle Geradlinigkeit, wie es das Grenzgesetz von Debye verlangt (s. die Fig. 2 für 14,9° als Beispiel). Wie bekannt, ist nach demselben:

$$\log f = -\frac{e^2 z^2}{2DKT} \cdot 0{,}4343 \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{1000\,DKT}} \sqrt{\Sigma c z^2} = -\frac{12{,}58 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \sqrt{c}.$$

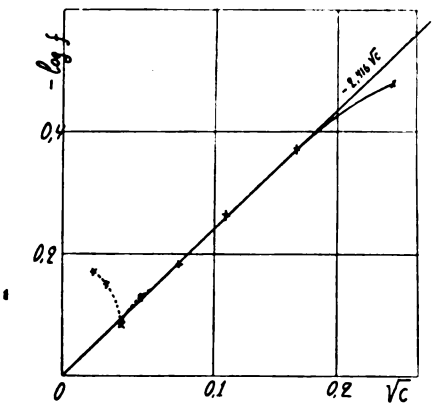


Fig. 2.

Mit den DEK nach Drude[1]) bekommt man die Formeln der zweiten Kolumne der Tabelle 3. In der dritten Kolumne befinden sich die aus den Geraden $\log f = \Phi(\sqrt{c})$ berechneten Formeln. Für 10,8° ist diese aus den Angaben für andere Temperaturen extrapoliert, da die Geradlinigkeit der log f-Kurve hier nicht ganz deutlich ist. Der Vergleich der aus der Formel von Debye berechneten, mit den aus Messungen ermittelten Beziehungen zeigt eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem Grenzgesetze, was die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit betrifft. Die Zahlenwerte der Koeffizienten vor $\sqrt{c}$ sind aber fast genau $\sqrt{2}$-mal größer als nach der Theorie (siehe die Kolumne 4). Die Konzentration der HNO_3 ist zwar bei der Berechnung nicht in Rücksicht gezogen, sie gibt aber eine ganz belanglose Vergrößerung des Koeffizientes vor $\sqrt{c}$ (auf ca. 1,7 %).

Tabelle 3.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von Hg.

t	nach Debye	nach Tabelle 2	berechnet ermittelt
10,8°	$-3{,}412\sqrt{c}$	$-2{,}39\sqrt{c}$	$-1{,}01\sqrt{2}$
14,9°	$-3{,}459\sqrt{c}$	$-2{,}416\sqrt{c}$	$-1{,}01\sqrt{2}$
19,2°	$-3{,}472\sqrt{c}$	$-2{,}442\sqrt{c}$	$-1{,}01\sqrt{2}$
26,5°	$-3{,}512\sqrt{c}$	$-2{,}470\sqrt{c}$	$-1{,}00\sqrt{2}$

[1]) $D_t = 88{,}23 - 0{,}4044\,t + 0{,}001035\,t^2$.

Digitized by Google

Für $n = 1$ findet man schon Abweichungen aus dem Grenzgesetze. Genau lassen sich diese Abweichungen aus Mangel der Angaben für konzentriertere Lösungen nicht verfolgen, man kann aber die Ionenradien, die der zweiten Näherung von Debye genügen, abschätzen. Es ist in der zweiten Näherung die Temperaturabhängigkeit in dem Korrektionsfaktor unberücksichtigt:

$$\log f = -\frac{12{,}58 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \cdot \frac{\sqrt{c}}{1 + 1{,}236 \cdot a \cdot 10^7 \sqrt{c}}.$$

Mit $\log f_1$ für $n = 1$ bekommt man für die 4 Temperaturen: $a = 3{,}26$; 3,26; 3,15; 3,30 Å — also sehr plausible Werte.

Um den Hydrolysegrad der $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen zu berechnen, müßte man genauer die p_h verfolgen.

II.

Die in der zitierten früheren Arbeit wiedergegebenen Messungen der Ketten (I) und (II) mit den Aktivitätskoeffizienten der Tab. 2 können zur Berechnung des Normalpotentials (auf die Aktivität 1 reduziert) von Hg gegen $Hg_2^{\cdot\cdot}$, auf die betreffende Hg | Hg_2Cl_2.KCl resp. Hg | Hg_2Br_2.KBr-Elektroden bezogen, dienen. Wenn dieses Normalpotential mit π bezeichnet wird, so gilt:

$$\pi = E - \frac{RT}{2F} \ln c_n f_n = -\frac{RT}{2F} \ln c_0,$$

(c_0 die Aktivität des $Hg_2^{\cdot\cdot}$ in $Hg_2Cl + KCl$, resp.: $Hg_2Br_2 + KB_2$, idem wegen kleine c_0 ist $f_0 = 1$).

In den Tabellen 4 und 5 sind die so berechneten π eingetragen.

Die Konstanz der π-Werte ist befriedigend und beweist die Richtigkeit der Berechnungen. Um auf die Normalwasserstoff-Bezugselektrode umzurechnen, ist für die $^1/_1$ Kalomelelektrode:

$$e = -0{,}2764 - 0{,}00079\,(t - 18^0)^1),$$

für die $^1/_{10}$ Kalomelelektrode:

$$e = -0{,}3380 - 0{,}00060\,(t - 18^0)^2)$$

und für die Normalwasserstoffelektrode:

$$e_0 = +0{,}00087\,(t - 18^0)^3)$$

gesetzt. Mit diesen Werten berechnen sich leicht aus den Mittelwerten von π der Tabellen 4 und 5 für die beiden Kalomelelektroden folgende Hg | $Hg_2^{\cdot\cdot}$-

[1]) Nach dem Wert $-0{,}3380$ bei 18° für Kalom. $^1/_1$ (siehe Anmerkung [2]), Kalom. $^1/_{10}$ → Kalom. $^1/_1 = +0{,}0516$ (Lewis-Randall, Thermodynamik) und de: $dT = 0{,}00079$); Th. W. Richards, Ztschr. physikal. Chem. **24**, 69 (1897); S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang, Compt. rend., Carlsberg, **15**, Nr. 6 (1924) und H. A. Fales und W. A. Mudge, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2434 (1920).

[2]) Nach dem Wert für 18° von Sörensen und Linderström-Lang, l. c. und de: $dT = +0{,}000\,60$ von Richards, l. c. und J. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, Rec. Trav. Pays-Bas **46**, 18 (1927).

[3]) Nach Kolthoff und Tekelenburg, l. c. mit eigenen Messungen übereinstimmend.

Tabelle 4.

Die Normalpotentiale π bei 10,8° und 14,9°.

n	t = 10,8°		t = 14,9°			
	bezogen auf Elektrode					
	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{10}$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{100}$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_1$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_2$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{10}$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{100}$
1 : 1	0,4642	0,4083	0,5194	0,5004	0,4653	0,4103
1 : 2	0,4643	0,4087	0,5183	0,4998	0,4641	0,4088
1 : 4	0,4642	0,4082	0,5183	0,4995	0,4631	0,4094
1 : 8	0,4643	0,4083	0,5183	0,4999	0,4641	0,4089
1 : 16	—	—	0,5191	0,4998	0,4644	0,4089
1 : 32	0,4648	0,4079	0,5187	0,5001	0,4644	0,4093
1 : 64	0,4648	0,4082	—	—	—	—
mittel:	0,4644	0,4082	0,5187	0,4999	0,4642	0,4092
$\log c_0$	− 16,50	− 14,50	− 18,17	− 17,50	− 16,25	− 14,33

Tabelle 5.

Die Normalpotentiale π bei 19,2° und 26,5°.

n	t = 19,2°		t = 26,5°			
	bezogen auf Elektrode					
	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_1$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{10}$	Hg_2Br_2.KBr $^1/_{10}$	Hg_2Cl_2.KCl $^1/_{10}$	Hg_2Br_2.KBr $^1/_1$	Hg_2Br_2.KBr $^1/_{10}$ [4])
1 : 1	—	0,4632	0.5852	0,4631	0,6492	0,5913
1 : 2	0,5189	0,4631	0,5850	0,4626	0,6486	0,5914
1 : 4	—	0,4636	0,5847	0,4634	0,6488	0,5913
1 : 8	0,5187	0,4633	0,5850	0,4633	0,6489	0,5913
1 : 16	—	—	—	0,4630	0,6489	(0,5921)
1 : 32	—	—	—	—	—	—
mittel:	0,5188	0,4633	0,5850	0,4631	0,6489	0,5913
$\log c_0$	− 17,89	− 15,98	− 20,18	− 15,59	− 21,83	− 19,90

Digitized by Google

Normalpotentiale (auf die Wasserstoffnormalelektrode bei 18° bezogen):

t = 10,8°	t = 14,9°	t = 19,2°	t = 26,5°
π_0 = + 0,7966	+ 0,8014	+ 0,8040	+ 0,8080 V.

Diese Zahlen genügen der Gleichung:

$$\pi_0 = 0{,}7889 + 0{,}00080\ t.$$

Es kann für die Spannungsreihe für 18° folgender Wert festgestellt werden:

$$Hg \mid Hg_2^{\cdot\cdot} \ (a = 1)\ \pi_0 = + 0{,}803\ V.$$

In der bekannten Zusammenstellung von Abegg-Auerbach-Luther[1]) ist der Wert + 0,80 gegeben. Meines Wissens wurde dieses Potential noch nie genauer ermittelt.

III.

Aus den oben gewonnenen Aktivitäten des $Hg_2^{\cdot\cdot}$ in Hg_2Cl_2 + KCl und in Hg_2Br_2 + KBr (die wegen der kleinen Konzentrationen den letzten gleich sind), lassen sich die Löslichkeitsprodukte von Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 genauer als in der früheren Arbeit berechnen. Dazu müssen noch die Aktivitäten der Cl′ und Br′ in den betreffenden Lösungen bekannt sein. Diese können den Aktivitäten von KCl respr. KBr gleich gesetzt werden. Für die letztere besitzen wir sehr zuverlässige Messungen und Berechnungen von Scatchard[2]) (KCl) und Harned[3]) (beide Salze) bei 25°. Die der 2er-Näherung von Debye entsprechende Formel mit dem DEK von Drude und den von den Autoren ermittelten Konstanten (die Korrektur von Hückel als Temperatur unabhängig angenommen), lassen sich die Angaben auf andere Temperaturen umrechnen. Es wurden von mir die Angaben von Harned, die für kleine Konzentrationen mit denen von Scatchard völlig übereinstimmen, benutzt. Die Temperaturkorrektion ist kleiner als die Rechnungsgenauigkeit und kann unberücksichtigt bleiben.

Für log c′f′ wird nach Harned:

	KCl				KBr	
c′ =	1,0	0,5	0,1	0,01	1,0	0,1
log c′f′ =	−0,224	−0,491	−1,117	−2,045	−0,213	−1,116

Jetzt bekommt man die Löslichkeitsprodukte L durch einfache Addition:

$$\log L = \log c_0 + 2 \log c' f'.$$

Es ergeben sich folgende Mittelwerte:

Eingeklammert sind die in der früheren Arbeit berechneten Werte. Die Diskrepanz ist zwar nicht gering, es muß aber berücksichtigt werden, daß hier das Löslichkeitsprodukt auf Aktivitäten bezogen, statt auf „Ionenkonzentrationen“ berechnet ist. Jedenfalls ändert diese Neuberechnung in der Diskussion der gewonnenen Zahlen, die in der früheren Arbeit gegeben war, nichts.

Aus den von mir[1]) gefundenen EMK der Ketten:

$$Hg \mid Hg_2Br_2.KBr,\ c \mid KNO_3\ ges. \mid c,\ KCl.Hg_2Cl_2 \mid Hg$$
$$E = 0{,}1318 - 0{,}000188\ t$$

und

$$Hg \mid Hg_2J_2.KJ,\ c \mid KNO_3\ ges. \mid c,\ KJ.Hg_2J_2 \mid Hg$$
$$E = 0{,}3156 - 0{,}000380\ t$$

lassen sich die Löslichkeitsprodukte von Hg_2Br_2 bei 10,8° und 14,9° und von Hg_2J_2 bei den vier Temperaturen berechnen. Es ergibt sich (die direkt gemessene L fett gedruckt):

Tabelle 6.

Die Löslichkeitsprodukte der Merkurohalogeniden.

t	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2J_2
10,8°	**2,22 · 10⁻¹⁹**	0,545 · 10⁻²³	2,01 · 10⁻³⁰
14,9°	**3,31 · 10⁻¹⁹**	1,00 · 10⁻²³	5,10 · 10⁻³⁰
19,2°	**5,42 · 10⁻¹⁹**	**3,89 · 10⁻²³**	10,5 · 10⁻³⁰
26,5°	**15,1 · 10⁻¹⁹**	**6,95 · 10⁻²³**	74,2 · 10⁻³⁰
25,0°	11,5 · 10⁻¹⁹	5,50 · 10⁻²³	49,5 · 10⁻³⁰

Die log L verlaufen fast genau geradlinig mit den Gleichungen der Geraden:

$\log L_{Hg_2Cl_2} = -19{,}30 + 0{,}054\ t$	Q = 7310 cal
$\log L_{Hg_2Br_2} = -24{,}00 + 0{,}070\ t$	Q = 9330 cal
$\log L_{Hg_2J_2} = -30{,}72 + 0{,}094\ t$	Q = 12590 cal

Daraus sind die L der Tabelle 6 für 25° berechnet Aus den Beziehungen:

$$s = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} \quad \text{und:} \quad \frac{d \log \cdot s}{dT} = 0{,}4343\ \frac{Q}{RT^2}$$

(s — die Löslichkeiten), berechnen sich nach diesen Geraden die oben gegebenen Lösungswärmen Q.

IV.

Die oben gefundenen Löslichkeitsprodukte sind genau genug, um eine Umrechnung der Literaturangaben für die Löslichkeitsprodukte anderer Mercurosalze, die aus den EK (meistens auf Hg_2Cl_2 bezogen) gefunden waren, durchzuführen.

	Hg_2Cl_2			Hg_2Br_2	
t = 10,8	14,9	19,2	26,5	19,2	26,5
L = 2,22 · 10⁻¹⁹	3,31 · 10⁻¹⁹	5,42 · 10⁻¹⁹	15,1 · 10⁻¹⁹	3,89 · 10⁻²³	6,95 · 10⁻²³
(2,0)	(3,38)	(5,25)	(12,2)	(2,70)	(5,70)

Für eine Reihe von $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Salzen sind zuverlässige

[1]) Abhdl. d. Bunsenges. **5** und **8** (1911/1915).
[2]) G. Scatchard, Journ Amer. Chem. Soc. **47**, 641 (1925).
[3]) H. S. Harned, ibid. **51**, 416 (1929).

[1]) A. E. Brodsky, Ztschr. physikal. Chem. **121**, 1 (1926).

Digitized by Google

Messungen von Immerwahr[1]) durchgeführt worden mit Ketten:

$$Hg\,|\,Hg_2X_2.KX\ c = 0{,}05\,|\,KNO_3\ c = 1{,}0\,|\,KCl\ c = 1\cdot Hg_2Cl_2\,|\,Hg\quad (25^0).$$

Wenn wir die $L_{Hg_2Cl_2}$ bei 25^0 der Tabelle 6 zugrunde legen, so berechnen sich (nach der Korrektion auf die Aktivitäten der betreffenden Salze[2]) die Löslichkeitsprodukte der Tabelle 7. Der Vergleich mit dem von mir gefundenen $L_{Hg_2Cl_2}$ läßt einen systematischen Fehler bei Immerwahr vermuten. In der letzten Kolumne sind die L_{corr} mit dem Verhältnis: $\frac{L_{Hg_2Cl_2}\ \text{Immerwahr}}{L_{Hg_2Cl_2}\ \text{Brodsky}}$ dividiert angeführt. Sie können als ziemlich sicher betrachtet werden.

Tabelle 7.

Die Löslichkeitsprodukte der Hg-Salze bei 25^0 nach Immerwahr.

Salz	L	L_{corr}
Hg_2CrO_4	$1{,}07\cdot10^{-9}$	$1{,}6\cdot10^{-9}$
$HgHPO_4$	$2{,}14\cdot10^{-15}$	$3{,}3\cdot10^{-15}$
Hg_2CO_3	$5{,}75\cdot10^{-17}$	$8{,}8\cdot10^{-17}$
Hg_2Cl_2	$7{,}58\cdot10^{-19}$	$1{,}15\cdot10^{-19}$
$Hg_2(CNS)_2$	$1{,}66\cdot10^{-20}$	$2.5\cdot10^{-20}$
Hg_2O	$8{,}05\cdot10^{-24}$	$1{,}2\cdot10^{-24}$
Hg_2Br_2	$9{,}12\cdot10^{-23}$	$1{,}4\cdot10^{-22}$
Hg_2J_2	$4{,}17\cdot10^{-29}$	$6{,}3\cdot10^{-29}$
$Hg_2(CN)_2$	$3{,}02\cdot10^{-40}$	$4{,}6\cdot10^{-40}$
Hg_2S	$2{,}95\cdot10^{-45}$	$4{,}5\cdot10^{-45}$

Dazu können noch die Messungen von Bugarsky[3]) angefügt werden. Für die Ketten:

$$Hg\,|\,Hg_2X_2KX\ c = 0{,}1\,|\,KNO_3\ \text{ges.}\,|\,KCl\ c = 0{,}01\cdot Hg_2Cl_2\,|\,Hg$$

berechnet sich bei drei Temperaturen in derselben Weise (ohne jegliche Korrektion einzuführen):

Hg_2SO_4	$L = 4{,}68\cdot10^{-7}$	
Hg_2O	$L = 1{,}82\cdot10^{-24}$	(25^0)
$Hg_2(CH_3COO)_2$	$L = 2{,}0\cdot10^{-15}$	

Für das Löslichkeitsprodukt von $Hg_2(JO_3)_2$ können die genauen Messungen der Ketten:

$$Hg\,|\,Hg_2(JO_3)_2KJO_3\ c\,|\,NH_4NO_3\ \text{ges.}\,|\,KCl\ c = 0{,}1\cdot Hg_2Cl_2\,|\,Hg$$

bei 25^0 von Spencer[4]) dienen, die übereinstimmend für verschiedene c liefern:

$$Hg_2(JO_3)_2 \qquad L = 1{,}29\cdot10^{-18} \qquad (25^0)$$

Weniger sicher scheinen die nach den Angaben von Behrend[1]) berechneten Werte:

Hg_2CrO_4	$L = 1{,}10^{-8}$	
$Hg_2C_4H_4O_6$	$L = 1{,}6\cdot10^{-10}$	(18^0)
$Hg_2(COO.COO)$	$L = 2{,}1\cdot10^{-13}$	

Endgültig sind die Löslichkeitsprodukte in der folgenden Tabelle mit ungefährer Schätzung der Genauigkeit nach der Zahl der Dezimalstellen zusammengestellt worden. Alle Angaben, außer denen von Behrend, gelten für 25^0.

Tabelle 8.

Die Löslichkeitsprodukte der Hg-Salze bei 25^0.

Salz	L	Quelle
Hg_2SO_4	$4{,}7\cdot10^{-7}$	Bugarsky[3])
Hg_2CrO_4	$2{,}0\cdot10^{-9}$	Immerwahr
$Hg_2C_4H_4O_6$	$(2)\cdot10^{-10}$	Behrend
$HgHPO_3$	$3{,}0\cdot10^{-15}$	Immerwahr
$Hg_2C_2O_4$	$(2)\cdot10^{-18}$	Behrend
$Hg_2(CH_3COO)_2$	$2{,}0\cdot10^{-15}$	Bugarsky
Hg_2CO_3	$9{,}0\cdot10^{-17}$	Immerwahr
$Hg_2(JO_3)_2$	$1{,}3\cdot10^{-18}$	Spencer
Hg_2Cl_2	$1{,}15\cdot10^{-18}$	Brodsky und Scher[2])
Hg_2Br_2	$5{,}5\cdot10^{-23}$	Brodsky und Scher[3])
$Hg_2(CNS)_2$	$3{,}0\cdot10^{-20}$	Immerwahr[4])
Hg_2O	$1{,}8\cdot10^{-24}$	Bugarsky
Hg_2J_2	$5{,}0\cdot10^{-29}$	Brodsky und Scher[3])
$Hg_2(CN)_2$	$5{,}0\cdot10^{-40}$	Immerwahr
Hg_2S	$(5)\cdot10^{-45}$	Immerwahr

Zusammenfassung.

1. Aus elektromotorischen Messungen wurden die Aktivitätskoeffizienten der $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen in Wasser bei 4 Temperaturen bestimmt.

2. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit dieser Aktivitätskoeffizienten folgt vorzüglich dem Grenzgesetz von Debye, aber der Faktor vor log f ist $\sqrt{2}$-mal größer als nach der Theorie.

3. Das Normalpotential: $2\,Hg \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot}$ gegen die Normal-Wasserstoffelektrode bei 18^0 wurde zu $+0{,}803$ V berechnet.

4. Die bisherigen Löslichkeitsprodukte der Mercurohalogeniden wurden genauer neu berechnet.

5. Die Löslichkeitsprodukte einer Anzahl Mercurosalze wurden berechnet und zusammengestellt.

Dnepropetrowsk (Ekaterinoslaw) USSR. Lab. der Physikal. Chem. des Berginstituts und des Ukrainischen Instituts für physikal. Chemie.

(Eingegangen 5. Juli 1929.)

[1]) Cl. Immerwahr, Diese Ztschr. 7, 477 (1901).

[2]) Für starke Elektrolyte, meistens nach den bei Lewis-Randall – Thermodynamik gegebenen Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden oder ähnlichen Salze; für schwache Elektrolyte – nach Leitfähigkeitsmessungen, meistens von Kohlrausch.

[3]) St. Bugarsky, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 14, 146 (1897) — mit meinen Messungen der betreffenden Ketten (l. c.) fast übereinstimmend.

[4]) J. F. Spencer, Ztschr. physikal. Chem. 80, 701 (1912).

[1]) R. Behrend, Ztschr. physikal. Chem. 11, 466 (1893); 15, 498 (1894).

[2]) C. Drucker, Ztschr. anorgan. Chem. 28, 361 (1901) und N. T. M. Wilsmore, Ztschr. physikal. Chem. 35, 291 (1900) fanden für Hg_2SO_4 die 2- bis 3fache Größe.

[3]) Die Literaturangaben über Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 sind in der früheren Arbeit (A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, l. c.) diskutiert.

[4]) Großmann (Ztschr. anorgan. Chem. 43, 357 [1905]) fand für $Hg_2(CNS)_2$ $1{,}4\cdot10^{-20}$.

Digitized by Google

BEMERKUNGEN ZUR ELEKTROLYSE MITTELS WELLENSTROM.

Von *F. Halla.*

I. Einleitung.

Zwecks Herabsetzung von Polarisationen und Überspannungen überlagert man in der elektrochemischen Praxis oftmals den Elektrolysengleichstrom mit Wechselstrom. Die sich so ergebende Stromform wird als „mit Wechselstrom überlagerter Gleichstrom" oder auch als „asymmetrischer Wechselstrom" bezeichnet. Im folgenden wollen wir uns an die von Heinke (48, 49) eingeführte Bezeichnung Wellenstrom halten. Obwohl die Elektrolysenvorgänge bei Anwendung dieser Stromform Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen sind und einzelne Gesetzmäßigkeiten erkannt wurden (vgl. die Literaturzusammenstellung am Schlusse des Aufsatzes), gelang eine theoretisch-rechnerische Behandlung des Problems nur in jenen einfachsten Sonderfällen, in denen alle in Betracht kommenden Faktoren rechnerisch erfaßbar sind, also vor allem bei reinem Wechselstrom (43, 44, 50, 52, 60 usw.).

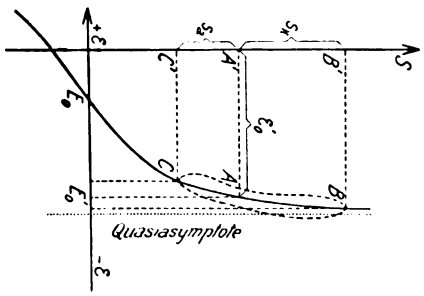


Fig. 1.

Im folgenden soll versucht werden zu zeigen, daß es nicht erforderlich ist, die Einflüsse der beteiligten Faktoren im einzelnen zu kennen, um Aussagen über den Verlauf der Elektrodenvorgänge bei Wellenstrom zu machen, sondern daß hierzu eine phänomenologisch-quali ative Betrachtungsweise genügt, die sich nur auf von vornherein bekannte Eigentümlichkeiten des Verlaufes der Stromdichte-Spannungs- (Polarisations-) Kurve stützt. Eine solche Betrachtungsweise ist ja für die Elektrochemie des Gleichstroms von G. Grube („Grundzüge der angewandten Elektrochemie", Stuttgart 1922, Bd. 1) mit großem pädagogischen Vorteil verwendet worden.

II. Die Gleichstromcharakteristik und ihre Eigenschaften.

Die Stromdichtespannungskurve, die wir in Anlehnung an die in der Elektrotechnik übliche Bezeichnungsweise (79) Gleichstromcharakteristik nennen wollen, stellt, unter Einhaltung der richtigen Bedingungen aufgenommen, die Beziehung dar zwischen der Stromdichte (im folgenden mit „St.D." gekürzt) s und den Elektrodenpotentialen ε für eine Aufeinanderfolge stationärer Elektrodenzustände. Ihre Gestalt (Fig. 1) wird bekanntlich durch folgende Bedingungen bestimmt:

a) Für $s = 0$ muß sie die Abszissen (ε)-Achse im Punkt des Ruhepotentials E_0 ($\varepsilon = \varepsilon_0$) schneiden.

b) Bei Abwesenheit jeglicher Polarisation (unpolarisierbare Elektrode) müßte sie eine Parallele zur s-Achse darstellen. Daß diese Form nicht realisiert wird, rührt von den an der Elektrode immer vor sich gehenden Diffusionsvorgängen her. Sie erteilt der Kurve den bekannten, annähernd bilogarithmischen, um den Punkt E_0 zentrosymmetrischen Verlauf (Fig. 1).

c) Da bei hohen s-Werten die Diffusionsvorgänge nur mehr eine relativ untergeordnete Bedeutung besitzen, nimmt die Kurve mehr und mehr einen zur s-Achse[1]) asymptotischen Verlauf an (Fig. 1). In diesen Fällen wird sich also eine Elektrode wie eine unpolarisierbare Elektrode mit höherem Ruhepotential verhalten, sofern nicht durch Auftreten eines neuen Kathodenvorgangs eine andere Charakteristik zur Geltung kommt.

d) Im Fallle chemischer Polarisation — und diese ist in größerem oder geringerem Maße immer vorhanden[2]) — wird die Zentrosymmetrie der Gleichstromcharakteristik um den Punkt E_0 im allgemeinen nicht mehr bestehen. Dies leuchtet unmittelbar ein für den bekannten Fall einer passivierbaren Kathode, bei der auf dem anodischen Ast, von einem bestimmten, an sich kleinen s-Wert angefangen, innerhalb eines kleinen s-Intervalls ein rasches Ansteigen von ε nach edleren Werten hin erfolgt[3]); die „Polarisierbarkeit", $\frac{d\varepsilon}{ds}$, ist also hier wesentlich größer als bei kathodischer Polarisierung. In Fig. 3 ist dieser „Passive Fall" schematisch wiedergegeben.

Da bei Wechsel- bzw. Wellenstrom die Momentan-St.D. s abwechselnd positive und negative Werte annehmen kann, empfiehlt es sich, abweichend von der sonstigen Gepflogenheit, den kathodischen und anodischen Zweig der Polarisationskurve zur vollen, d. h für s-Werte beiderlei Vorzeichens geltenden Gleichstromcharakteristik zusammenzufassen. Hat man es, wie in vorliegender Arbeit, ausschließlich mit Kathodenvorgängen zu tun, so wird man die kathodisch polarisierenden St.DD. zweckmäßig positiv zählen und die kathodischen Potentialwerte ($-\varepsilon$) im Koordinatensystem nach rechts auftragen.

Die Gleichstromcharakteristik gibt natürlich ein

[1]) Genauer gesprochen ist die Asymptote eine Parallele zur s-Achse.

[2]) Vgl. etwa A. Strohl und F. Portes, C. r. soc. biol. **93**, 861.

[3]) E. P. Schoch und C. P. Randolph, Journ. Phys. Chem. **14**, 719 (1910).

Digitized by Google

Bild für die Gesamtheit der an der Elektrode ablaufenden Vorgänge und kann daher in komplizierteren Fällen nicht von vornherein nur einem von diesen zugeschrieben werden; so ist im Falle der elektrolytischen Nickelabscheidung ihre Form nicht nur durch die Abscheidung des Metalles allein, sondern auch durch die des Wasserstoffes bestimmt.

III. Die Bedeutung der Gleichstrom-Charakteristik für den Fall des Wellenstroms.

Wird eine Elektrode statt von Gleichstrom von Wechsel- bzw. Wellenstrom durchflossen, so liegt kein Grund vor anzunehmen, daß nunmehr ein vom vorigen prinzipiell verschiedener Fall vorliege und eine andere Beziehung zwischen s und ε gelte, als im Falle des Gleichstroms, vorausgesetzt natürlich, daß die Frequenz der Wechselstromkomponente genügend klein ist, um der Elektrode in jedem Augenblick die Erreichung des der herrschenden Momentanstromdichte s entsprechenden stationären Zustandes bzw. Potentials zu ermöglichen. Die Gleichstromcharakteristik behält dann auch hier ihre Gültigkeit, und die Potentialänderungen unter dem Einfluß des Wechselstroms stellen sich auf ihr dar (Fig. 1) durch das Hin- und Herpendeln des Laufpunktes zwischen dem Gleichstrompunkt A und den den Extremwerten des anodischen bzw. kathodischen Stromstoßes entsprechenden Punkten C bzw. B. In gewissem Sinne deckt sich diese Auffassung mit der von Fichter (112) ausgesprochenen Erfahrungstatsache, daß der Wechselstrom bei der Elektrolyse zu keinen andern Reaktionen zu führen vermöge als der Gleichstrom.

Gegenüber dem reinen Wechselstrom ergibt sich, wenn wir von chemischer Polarisation absehen, aus der Natur der Verhältnisse an sich eine Asymmetrie zwischen anodischem und kathodischem Stromstoß, wie dies die Fig. 1 erläutert; durch die Wirkung der Gleichstromkomponente des Wellenstroms wird nämlich der Wert des Potentials, ε_0, vom Punkte E_0 des Ruhepotentials nach E_0' ($\varepsilon = \varepsilon_0'$) verlegt. Tritt nun der Wechselstrom hinzu, dessen anodischer bzw. kathodischer Stoß mit den extremalen St.DD. s_a bzw. s_k erfolgen möge, so werden, auch bei Gleichheit von s_a und s_k (die im allgemeinen nicht vorhanden zu sein braucht, s. weiter unten), ganz ungleichartige Wegstücke AC bzw. AB der Charakteristik durchlaufen und vom Gleichstrompotential aus nach beiden Seiten hin ganz verschiedene Potentialausschläge hervorgerufen. Die Verhältnisse liegen hier genau so wie bei elektrischen Gleichrichtern, bei denen eine Ventilwirkung dadurch erzielt wird, daß man die Charakteristik des Lichtbogens durch Überlagerung mit einer Gleichstromkomponente asymmetrisch macht[1]).

[1]) A. Günther-Schulze, „Die elektrischen Gleichrichter" in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", Bd. 3, S. 277, Berlin 1924, bei J. Springer.

Weiter ist im Falle des Wechsel- bzw. Wellenstromes noch zu berücksichtigen, daß die Elektrode als Kapazität eine phasenverschiebende Wirkung ausübt. Auf die vorangehenden Betrachtungen, in denen es nur auf den Zusammenhang zwischen s und ε ankam, ist diese Phasenverschiebung ohne Einfluß. Wohl ist sie aber zu berücksichtigen, wenn man den Zusammenhang zwischen der Momentan-Klemmspannung V der vom Wellenstrom durchflossenen Zelle und s betrachtet. Nach wie vor gilt, daß V gleich ist der Summe der Einzel-Elektrodenpotentiale und des Ohmschen Spannungsgefälles:

$$V = \varepsilon_A - \varepsilon_K + iW, \quad \ldots\ldots (1)$$

wobei aber nunmehr die Einzelgrößen, einschließlich W (letzteres mittelbar durch die mit s veränderliche Kapazität), selbst nur mehr von s bzw. der Momentanstromstärke i abhängige Momentanwerte sind. Haben wir an die Zelle eine konstante Gleichspannung e_{Gl} und einen reinen Sinusstrom angelegt, so ist zu schreiben:

$$V = e_0 \sin \omega t + e_{Gl} = \varepsilon_A\left(\frac{i}{f_A}\right) - \varepsilon_K\left(\frac{i}{f_K}\right) + iW(i),$$

da die im allgemeinen verschiedenen Stromdichten an der Anode und Kathode jede für sich aus i und den Elektrodenoberflächen f_a bzw. f_k zu berechnen sind. Man ersieht unmittelbar, daß i bzw. s und die angelegte Wechselspannung im allgemeinen nicht mehr durch die Sinusfunktion verknüpft sein werden. Dies läßt sich auch durch folgende einfache Überlegung verdeutlichen: In einem Stromkreis, der in Serie einen Generator für sinusförmigen Wechselstrom, eine Elektrolysierzelle und einen im Verhältnis zum Zellwiderstand sehr großen Ohmschen Widerstand R enthält, wird eine sinusförmige Intensität auftreten, da der kapazitive Widerstand der Zelle gegenüber R keine Rolle spielt. Legt man die Generatorspannung direkt an die Zelle, so steht diese unter einer sinusförmigen Spannung, wird aber wegen ihrer veränderlichen Kapazität nicht von einer sinusförmigen Stromstärke durchflossen; wird der Widerstand R von einer dem Zellwiderstand vergleichbaren Größenordnung genommen, dann wird im allgemeinen weder die Klemmspannung an der Zelle noch die Stromstärke in dieser sinusförmig sein.

Trotz seiner Selbstverständlichkeit erscheint mit Rücksicht auf vielfach herrschende Unklarheit der Hinweis nicht unangebracht, daß im steilen Teil der Charakteristik (oberhalb B in Fig. 1) sehr große s-Werte (hohe Wechsel-Klemmspannung) nur mehr geringfügige Steigerungen von ε bewirken können; die bei Anwendung von Wechselströmen hoher Scheitelspannung auftretenden großen Änderungen der Klemmspannung werden also überwiegend vom Gliede iW aufgenommen, bewirken

Digitized by Google

also nur große Änderungen in der Intensität des durchfließenden Gesamtstromes.

Die Vorgänge an einer Elektrode sind durch deren Potential bestimmt; ist dieses veränderlich, so kann nur auf Grund der Kenntnis des Zeit gesetzes

$$\varepsilon = f(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

entschieden werden, welche Vorgänge in Betracht kommen und in welchem Ausmaße sie sich am Gesamtvorgange beteiligen. In zuverlässiger Weise erhält man den zeitlichen Potentialverlauf nur nach der Methode von A. Fürth (212)[1]) oder mittels des Kathodenoszillographen (210, vgl. auch 182, 228), da der gewöhnliche Oszillograph (68, 61, 110b, 116, 120) wegen seiner zu großen Stromaufnahme hierfür nicht geeignet ist (212). In Ermangelung eines derartigen Apparates kann aber auch der über eine Wechsel- bzw. Wellenstromperiode T genommene zeitliche Mittelwert des Potentials

$$\varepsilon_m = \frac{1}{T}\int_0^T \varepsilon \, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

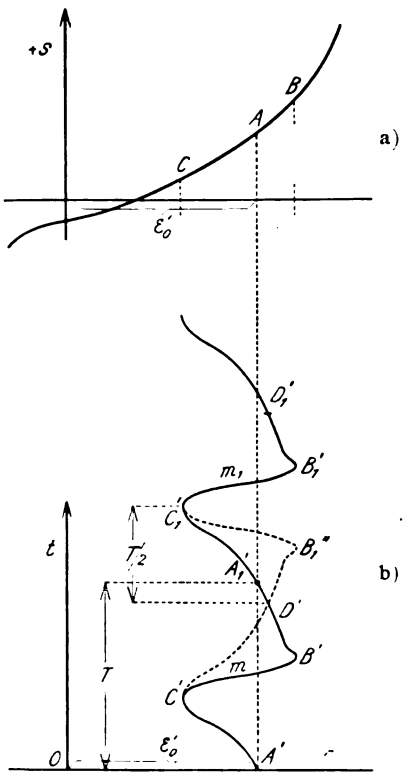


Fig. 2.

zur Kennzeichnung des Elektrodenzustandes dienen. Nur wenn ε_m vom Gleichstrompotential ε_0' abweicht, werden wir eine Veränderung der Verhältnisse gegenüber denen bei der Gleichstromelektrolyse zu gewärtigen haben; eine Wirkung des übergelagerten Wechselstroms wird also vorliegen, wenn $\Delta = \varepsilon_m - \varepsilon_0' \neq 0$, d. h. wenn eine Potentialverlagerung eintritt. Die Größe ε_m ist nun direkt zu erhalten, wenn wir die Elektrodenpotentiale bei Wellenstrom gegen eine Normalelektrode mittels einer Kompensationsanordnung messen; es darf hierbei aber wirklich kein Ohmsches Spannungsgefälle im Meßkreise liegen, da sonst durch den unter Umständen asymmetrischen Einfluß des Wechselstroms das Ruhepotential der Normalelektrode verschoben werden könnte.

Die Gleichstromcharakteristik enthält das Zeitgesetz (2) nicht. Dennoch ist es möglich, aus der Form der Charakteristik einige qualitative Schlüsse auf die Möglichkeit und den Sinn einer solchen Potentialverlagerung zu ziehen, wenn man berücksichtigt, daß das zwischen den Extrempunkten einer Wellenstromperiode liegende Stück der Charakteristik nichts anderes als die Projektion eines zeitlichen Potentialzykels ist. Um dies darzutun, denken wir uns das Zeitgesetz (2) in der schematischen Form der Fig. 2b gegeben. In dieser bedeutet $OA' = \varepsilon_0'$ das der Kathode aufgezwungene Gleichstrompotential. Die Wellenstromperiode T stellt sich dar als die Abszissendifferenz für zwei aufeinanderfolgende Punkte gleicher Phase ($A'A_1'$ bzw. $B'B_1'$) und setzt sich zusammen aus der Periode des kathodischen Stromstoßes A'm und der des anodischen Stromstoßes mA_1'. In Fig. 2a haben wir die Gleichstromcharakteristik in einer der Fig. 2b korrespondierenden Anordnung wiedergegeben und die einander entsprechenden Punkte mit gleicher Bezeichnung versehen. Der Unterschied zwischen beiden Kurven besteht nun darin, daß an Stelle des einrichtigen Fortschreitens mit der Zeit in Fig. 2b in Fig. 2a ein zyklischer Verlauf auftritt. Während einer Wechselstromperiode $T = A'A_1'$ bewegt sich in Fig. 2b das Potential längs des Kurvenstückes $A'C'mB'A_1'$, während in Fig. 2a der repräsentierende Laufpunkt auf der Charakteristik im selben Zeitintervall von A nach C, zurück nach A, dann nach B und wieder zurück nach A pendelt. Wir können jedoch auch die Fig. 2b in eine der Fig. 2a mehr entsprechende Form überführen, indem wir in ersterer den Kurvenzug rechts von C_1' um die Ordinate dieses Punktes als Symmetrieachse nach links umklappen[1]), wodurch man die strichlierte Kurve erhält; sie umschließt, zusammen mit der ursprünglichen Kurve, lauter kongruente Schleifen oder Zykeln $D'A_1'C_1'B_1''D$, die — wegen der Symmetrie der Konstruktion und weil der Punkt D sich selbst entsprechen muß — eine Ausdehnung von T/2

[1]) Bezüglich einer ähnlichen Versuchsanordnung vgl. (93).

[1]) Grundsätzlich läßt sich diese Umklappnng natürlich um jede beliebige Ordinate durchführen. Die geänderte Gestalt des Zykels bedeutet nur eine Phasenverschiebung innerhalb desselben, die für unsere Zwecke belanglos ist. An dem Wert von ε_m nach (3) wird hierdurch ersichtlicherweise nichts geändert.

Digitized by Google

nach der Abszisse besitzen. Jede solche Schleife enthält dann alle während einer Periode T aufeinanderfolgend durchlaufenen Potentialwerte und nur diese[1]). Auf diese Weise wird unmittelbar anschaulich, wie für ein Zeitgesetz mit asymmetrischer Kurve der Laufpunkt in Fig. 2a einen und denselben Punkt der Charakteristik beim Hinweg mit anderer Geschwindigkeit $\frac{d\varepsilon}{dt}$ (Fig. 2b) durchschreitet als beim Rückweg. Eine ε, t-Kurve mit symmetrischen Wellenzügen fällt dagegen beim Umklappen mit sich selbst zusammen, und die Schleife reduziert sich auf das einer Halbperiode entsprechende Bogenstück.

IV. Systematik der möglichen Fälle.

Der durch (3) gegebene Mittelwert ε_m bedeutet nun nichts anderes als die Ordinate des Schwerpunktes S einer solchen Schleife; liegt er über bzw. unter dem durch $A'A_1'$ gekennzeichneten Gleichstrompotentialniveau ε_0', so bedeutet dies eine Potentialverlagerung nach unedleren bzw. edleren Werten.

Indem also das Stück CAB der Gleichstromcharakteristik als eine Projektion der Potentialschleife anzusehen ist, wird seine Form auch bis zu einem gewissen Ausmaß für die Form der Schleife und damit auch für die Lage des Schwerpunktes S der letzteren maßgebend sein. Hierbei lassen sich, je nach der Lage des das vorgegebene Gleichstrompotential kennzeichnenden Punktes A auf der Charakteristik, folgende Fälle unterscheiden:

1. Es erfolgt keine Potentialänderung. Hierzu ist erforderlich, daß das vom Laufpunkt durchstrichene Intervall (CAB in Fig. 3) der Charakteristik geradlinig sei $\left(\frac{d\varepsilon}{ds} = \text{konst}\right)$.

a) Je kleiner die Wechselstromamplitude ist, desto kürzer wird das erforderliche geradlinige Stück CAB sein können. Bei niedriger Wechselstromdichte kann also die Potentialverlagerung auch bei niedriger Gleichstromkomponente ausbleiben.

b) Je mehr man sich (bei steigender Stromdichte) dem asymptotisch[2]) verlaufenden Teil der Charakteristik $\left(\frac{d\varepsilon}{ds} = 0\right)$ nähert, um so größere Werte kann die Wechselstromamplitude annehmen, ohne daß der Laufpunkt aus dem geradlinigen Teil der Charakteristik heraustritt und ohne daß eine Potentialverlagerung eintritt.

Im letzteren Falle werden sich die Faktoren, die die Asymmetrie der ε, t-Kurve bedingen (veränderliche Kapazität) gegenüber den durch die (große) Gleichstromdichte festgelegten Verhältnissen an der Elektrode nur im geringen Maße geltend machen können; die Schleife von Fig. 3 degeneriert zu einer Strecke parallel zur t-Achse (Fig. 3, II); aber auch im Falle a) wird die Schleife schmal sein, so daß die Ordinate ihres Schwerpunkts mit der von A zusammenfällt (Fig. 3, I).

2. Eine Potentialverlagerung kann zustande kommen, wenn die in den eben besprochenen Fällen vorhandene Zentrosymmetrie der Schleife um S verloren geht oder eine bevorzugte Erstreckung derselben in das anodische oder kathodische Gebiet stattfindet. Diese tritt ein, wenn:

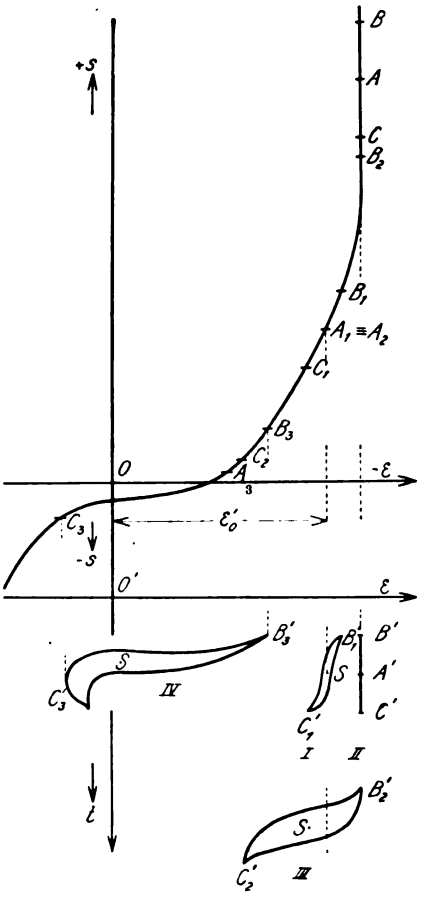


Fig. 3.

a) bei hohen Werten der Gleichstromdichte die Extremwerte der Wechselstromdichte so groß gemacht werden, daß (in dem von uns betrachteten Falle kathodischer Vorgänge) der anodische Stromstoß bereits in Teile der Charakteristik eindringt, in denen $\frac{d\varepsilon}{ds}$ erheblich andere Werte besitzt, als in den beim kathodischen Stromstoß durchlaufenen Partien (Fig. 3, III); hier erfolgt Potentialverlagerung nach edleren Werten.

b) bei niedrigen Gleichstromdichten hängt es von den Einzelheiten des Verlaufs der Charakteristik

[1]) In den Extrempunkten der Schleife, B' und C', ist $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$, analog wie für die Punkte der Charakteristik C und B $\frac{d\varepsilon}{ds} = 0$ ist, da hier eine Umkehr des Bewegungssinnes des Laufpunktes stattfinden muß.

[2]) Vgl. Fußnote 1 S. 838.

Digitized by Google

ab, ob und in welchem Sinne sich eine Verlagerung vollzieht; es kann $\Delta \gtrless 0$ sein.

c) auch bei niedrigen Werten der Gleichstromdichte (A liegt dann in der Nähe des Ruhepotentials ε_0 bzw. des Wendepunkts der Charakteristik) wird eine Verlagerung nach edleren Werten eintreten können, wenn die Charakteristik den eingangs erwähnten „passiven" Charakter besitzt (Fig. 3, IV). Durch die starke Ausdehnung der Schleife über das ε_0'-Niveau hinaus nach edleren Werten erscheint die Erhebung von S über dieses Niveau selbst dann sehr begünstigt, wenn der übrige Teil der Schleife stark verbreitert sein sollte.

Die dargestellten Möglichkeiten 1. und 2. beinhalten die wichtigsten der bisher empirisch gewonnenen Gesetzmäßigkeiten über die Wirkung eines übergelagerten Wechselstromes. Aus 2a) und 2c) (und 1) folgt sofort, daß der Wechselstrom nur dann das kathodische Potential herabsetzt (die kathodische Polarisation bzw. Überspannung vermindert), wenn — bei hoher vorgegebener Gleichstromdichte — der Scheitelwert des anodischen Wechselstromstoßes groß ist; das ist wiederum nur durch hohe Klemmspannung des Wechselstroms zu erreichen. Die potentialsteigernde Wirkung großer Gleichstromkomponenten kann also nur durch hohe Wechselspannung kompensiert werden; m. a. W. es kommt nicht auf die Absolutwerte von Gleich- und Wechselstromdichte, sondern nur auf deren Verhältnis an (59, 157, 159, 214). Ferner ist nach 2a) klar, daß die Wirkung des Wechselstromes mit dessen maximaler Stromdichte zunimmt (159). Die Erklärung für den mit abnehmender Frequenz zunehmenden Einfluß des Wechselstromes (159, 157) ergibt sich aus der Überlegung, daß bei hoher Frequenz die Potentialeinstellung nicht mehr der Änderung der St.D. zu folgen vermag, so daß auch höhere Wechselstromdichten ihren verlagernden Einfluß nicht mehr voll zur Geltung zu bringen vermögen.

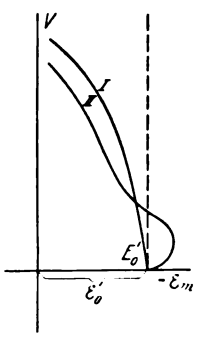


Fig. 4.

Wenn die bisherige Voraussetzung der Einstellung stationärer Zustände an der vom Wellenstrom durchflossenen Kathode nicht mehr zutrifft, dann erweitert sich das zwischen den extremen Wechselstromausschlägen liegende einfache Bogenstück der Charakteristik (B C in Fig. 1) zu einer zwischen diesen Punkten verlaufenden, aus einem auf- und einem absteigenden Ast bestehenden Hysteresis-Schleife (in Fig. 1 strichliert eingezeichnet), wie sie durch A. Fürth (212) für die Silberelektrode in $AgNO_3$-Lösung festgestellt wurde. Diese Art von Schleife ist von derjenigen wohl zu unterscheiden, die wir bei der ε,t-Kurve (Fig. 2 und 3) erörtert haben. Bei letzterer gehört, entsprechend der Ein-Eindeutigkeit der Gleichstromcharakteristik zu jedem s-Wert nur ein ε-Wert, bei ersterer dagegen deren zwei. Ist die Hysteresis-Schleife jedoch, wie wohl in der überwiegenden Anzahl der Fälle, schmal, so kann sie ohne großen Fehler durch das von ihr umschlossene Bogenstück (B C) der Charakteristik ersetzt werden, und unsere Überlegungen behalten ihre qualitative Gültigkeit.

V. Die Wellenstromcharakteristik.

Um die Verhältnisse bei Wellenstrom durch das Verhalten des mittleren Potentials ε_m darzustellen, haben wir zwei variable in Betracht zu ziehen: die (konstante) Intensität der Gleichstrom- und die Variable der Wechselstromkomponente. Statt letzterer werden wir als, wenn auch nur annäherndes, Maß für die St.D. des kathodischen bzw. anodischen Stromstoßes die Klemmenspannung v des verwendeten Wechselstroms einführen. Für eine gegebene Gleichstromdichte I erhalten wir auf diese Weise die Abhängigkeit des mittleren Potentials ε_m von v, deren graphische Darstellung wir als Wellenstromcharakteristik bezeichnen wollen. Anstatt ε_m kann auch $\Delta = \varepsilon_m - \varepsilon_0$ als Abszisse verwendet werden, was nur auf eine Verschiebung der Kurve parallel zur Abzissenachse hinausläuft. Die unter 1. zusammengefaßten Fälle geben als Wellenstromcharakteristik eine Parallele zur Ordinaten- (v-) Achse, die für $v = 0$ durch den Punkt E_0' ($\varepsilon = \varepsilon_0'$) gehen muß (Fig 4). Die Fälle 2a) und 2c) werden bei steigenden v-Werten eine immer größere Annäherung der Wellenstromcharakteristik an die v-Achse ergeben, sei es, daß diese Annäherung (wie bei der Kurve I der Fig. 4 in einem Zuge (Fall 2c)) oder erst nach Durchlaufen des dem Falle 2b entsprechenden Zwischenstadiums (Kurve II in Fig. 4) erfolgt.

VI. Bisherige Beobachtungen über das Verhalten passivierbarer (Nickel-) Elektroden unter Wellenstrom.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß die obigen, auf Grund sehr vereinfachender Annahmen entwickelten Vorstellungen über das Verhalten passivierbarer Elektroden unter Wellenstrom recht weitgehend durch die Beobachtungen von N. Isgarischew und S. Berkmann (201) an Nickelelektroden bestätigt werden, die sich in Nickelsulfat-, Nickelammonsulfat- und schwefelsäurehaltigen Nickelsulfatlösungen befanden. Genaue Angaben über die Konzentration fehlen, doch ist anzunehmen, daß die Lösungen an $Ni^{\cdot\cdot}$ 1-normal, die angesäuerte Lösung an H_2SO_4 0,1-normal waren. Die Gleichstromcharakteristiken der Nickelelektrode in diesen verschiedenen Lösungen zeigen voneinander erhebliche Unterschiede; der anodische Teil der Gleichstromcharakteristik ist nur für die Lösungen von Nickelsulfat allein wiedergeben (l. c. Fig. 11) und besitzt die „passive" Form. Da die verwendeten Gleichstromdichten klein sind, E_0' also nahe dem

Digitized by Google

Wendepunkt der Charakteristik liegt, so bewirkt der Wechselstrom nur ein Pendeln um diesen Potentialwert; unter diesen Umständen ist das Auftreten der Fälle 1 a), 2 b) und 2 c) unserer Systematik zu erwarten. Bei der neutralen Nickelsulfatlösung ist der kathodische Ast der Gleichstromcharakteristik aus zwei nahezu linearen, bei einer Gleichstromdichte $i = 16 \cdot 10^{-4}$ A unter einem Knick zusammenstoßenden Stücken zusammengesetzt (l. c. S. 183 Fig. 6). Dementsprechend läßt sich für eine Gleichstrompolarisation unter obigem i-Wert (bzw. über demselben) und nicht zu große Wechselstrom-Spannungen bzw. -Dichten (die sich innerhalb eines und desselben linearen Stückes halten und nicht über den Knick hinausgreifen) erwarten, daß der Fall 1a) unserer Systematik realisiert wird, daß also die Wellenstromcharakteristik parallel zur v-Achse verläuft, wie dies C_1' A_1' B_1' in unserer Fig. 3, I oder der gestrichelten Kurve unserer Fig. 4 entspricht, Dies trifft auch tatsächlich zu (vgl. I. u. B., l. c., S. 183, Fig. 5). In Nickelammonsulfatlösung tritt mit steigendem v, entsprechend dem immer stärkeren Herabreichen des anodischen Stromstoßes in das passive Gebiet (Fall 2c) eine immer stärkere Krümmung der Wellenstromcharakteristik nach der v-Achse hin auf (l. c. S. 181, Fig. 2); doch besitzt die Kurve nicht den glatten Verlauf, der zu erwarten wäre (Kurve I unserer Fig. 4), sondern sie zeigt die in unserer Kurve II Fig. 4 angedeutete Anomalie[1]) (Ausbauchung der Kurve nach rechts), die darauf hindeuten würde, daß zuerst ein dem Falle 2b) entsprechendes, bei niedrigen v-Werten mögliches Zwischenstadium durchlaufen wird. Die genannten Autoren führen dies auf eine in dieser Lösung erleichterte Wasserstoffabscheidung (durch erhöhte $H^{\cdot}$-Konzentration infolge von Hydrolyse) zurück; wir möchten die Erscheinung mit der Abscheidung von wasserstoffhaltigem Nickel in Verbindung bringen, die ja anderweitig bereits beobachtet wurde (150), dies aus dem Grunde, weil die Anomalie in neutraler Lösung andernfalls in noch stärkerem Maße auftreten müßte, was aber nicht der Fall ist. Ferner darf beim Übergang von neutraler zu saurer Lösung nicht die damit verbundene Leitfähigkeitserhöhung außer acht gelassen werden. Es beträgt bei 18° die spez. Leitfähigkeit:

für die Lösung	$\varkappa$	nach
1 n-$NiSO_4$, 0,1 n-H_2SO_4	0,0419	eig. roher Messung
1 n-$NiSO_4$	0,0296	vgl. Kohlrausch-Holborn
0,1 n-H_2SO_4	0,0225	„ „ „

Sie steigt demnach durch diesen Schwefelsäurezusatz auf das Doppelte[1]). Dementsprechend ist bei gleich eingestellter Gleichstromdichte die durch denselben v-Wert bewirkte Wechsel-St.D. in der gemischten Lösung annähernd doppelt so groß als in der neutralen, der anodische Stromstoß dringt weiter in das passive Gebiet ein und die Wellenstromcharakteristik muß sich mehr nach der v-Achse zu krümmen. Dies lehrt auch der Anblick der entsprechenden Kurven (Fig. 5 und 7 bei I. u. B. l. c.). Bestünde nicht ein spezifischer Einfluß des Elektrolyten auf die Form der Charakteristik, so müßten die Kurven in Elektrolyten verschiedener Leitfähigkeit auseinander durch affine Transformation hervorgehen. Erhöhung der Leitfähigkeit wirkt also in gleichem Sinne wie Erhöhung von v.

Die vorliegende Arbeit soll bei Gelegenheit durch einen experimentellen Teil ergänzt werden.

Der Klärung der vorbehandelten Fragen sind Gespräche mit meinen Kollegen Herren Dr. O. Redlich und Dr. F. Fürth sehr förderlich gewesen; den genannten Herren sei daher an dieser Stelle bestens gedankt; Herrn Dr. Fürth bin ich außerdem für die Überlassung seiner umfangreichen bibliographischen Vorarbeiten zum Gegenstande sehr verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Aus an sich bekannten Eigenschaften der Gleichstromcharakteristik werden einige für die Elektrolyse mittels Wellenstrom geltenden Gesetzmäßigkeiten hergeleitet.

2. Das Zutreffen der hierbei gemachten Annahmen wird an einem Falle aus der Literatur gezeigt.

3. Eine Literaturübersicht über die Elektrolyse mittels Wellenstrom ist angeschlossen.

Wien, im Juli 1929, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

für Lösung	$\varkappa_{18°}$	
0,1104 n-$NiSO_4$	0,00513	eig. Messung
0,055 n-$NiSO_4$, 0,101 n-H_2SO_4	0,0244	„ „

Literatur über Wechsel- und Wellenstrom-Elektrolyse.

Bis 1880.

(1) A. de la Rive, Compt. rend. **4**, 835 (1837).
(2) Ders, Pogg. Ann. **45**, 163 bis 179, 407 bis 438 (1838).
(3) Ders., ebenda **46**, 489 bis 496 (1839).
(4) Poggendorf, ebenda **61** (1844).
(5) J. N. Thomson, Philos. Magazine (1853).
(6) Bertin, Compt. rend. **44**, 1273 (1857).
(7) Varley, Philos. Trans. Roy. Soc. London **161**, 127 (1872).
(8) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148**, 143 (1872).
(9) Ders., ebenda Jubelband **1874**, 296.
(10) Herway, Wied. Ann. **2** (1877).
(11) M. Berthelot, Ann. Chim. Physique [5] **16**, 450 (1879).

[1]) Es erscheint uns jedoch nicht sicher, ob diese Anomalie einem stationären Zustande zuzuschreiben ist oder vielmehr einem metastabilen Zustande angehört, der sich bei beginnender Wechselstrompolarisation ausbildet und nur träge zurückgeht. Im Gang befindliche Versuche lassen das letztere vermuten.

[1]) Für eine verdünntere Nickellösung ist diese Steigerung natürlich noch größer:

Digitized by Google

(12) E. Drechsel, Journ. pr. Chem., N. F. **20**, 378 (1879).
(13) Ders., ebenda **22**, 476 (1880).
(14) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **11**, 737 (1880).

1881 bis 1887.

(15) Blondlot, Journ. de Phys. **10** (1881).
(16) B. Gerdes, Journ. pr. Chem., N. F. **26**, 257 (1882).
(17) Oberbeck, Wied. Ann. **19** (1883).
(18) Ders., ebenda **21** (1883).
(19) E. Drechsel, Journ. pr. Chem., N. F. **29**, 229 (1884).
(20) Ders., ebenda **34**, 135 (1886).
(21) Lowrie Hull, El. Rev. **22**, 635 (1887).

1888.

(22) Ayrton und Perry, Lum. électr. **29**, 101.
(23) Perrin, Electrician **21**, 510.
(24) Kennely, ebenda S. 724.
(25) E. Drechsel, Journ. pr. Chem., N. F. **38**, 65.
(26) G. Manœuvrier u. J. Chappuis, Compt. rend. **106**, 1719.
(27) Dies., ebenda **107**, 31.

1890 bis 1897.

(28) Mengarini, Atti R. Acad. Linc. (Roma), Rend. [4] **6** (1890).
(29) Favero, ebenda **7** (1891).
(30) Mengarini, Electrician **27**, 304 (1891).
(30a) Malagoli, Lum. électr. **12**, 13, 110; **13**, 255.
(31) F. Richarz, Wied. Ann. **47**, 579 (1892).
(32) Hopkinson, Wilson, Lydall, Proceed. Roy. Soc. A. **54** (1894).
(33) M. Wien, Ann. Physik [3] **58**, 37 (1896).
(34) Orlich, Diss. Dresden (1896).
(35) Nernst und Gordon, Ann. Physik [3] **61**, 1 (1897).
(36) L. Graetz, Ztschr. Elektrochem. **4**, 67 bis 71 (1897).

1898.

(37) Margules, Ann. Physik [3] **65**, 629.
(38) Ders., ebenda **66**, 540.
(39) Ch. W. Roepper und J. W. Richards, DRP. 105007; FP. 277405; EP. 9637.
(40) F. Haber, Ztschr. a. Chem. **12**.

1899.

(41) Daneel, Ztschr. Elektrochem. **6**, 273.
(42) J. W. Richards, ebenda **6**, 340.
(43) E. Warburg, Ann. Physik [3] **67**, 493.
(44) E. Neumann, ebenda S. 499.
(45) Nernst, ebenda S. 396.
(46) Heinke, ebenda S. 617.
(47) A. Scott, ebenda.

1900 bis 1901.

(48) Heinke, Ann. Physik [4] **1**, 460.
(49) Heinke und Ebert, Handb. d. Elektrotechnik I, 2, „Elektrophysik", S. 45.
(50) E. Warburg, Ann. Physik [4] **6** (1901).
(51) K. Koelichen, Ztschr. Elektrochem. **7**, 633.
(51a) Guidé, FP. 317350.

1902.

(52) M. Wien, Ann. Physik [4] **8**, 372.
(53) J. W. Richards, Trans. Amer. electrochem. Soc. **1**, 1.
(54) Trotler, Electrician **49**, 461.
(55) Wilson, ebenda **48**, 1025.
(56) Szarvasy, Chem. Ztg. **16**, 559.

1903.

(57) W. Schlömilch, Elektrotechn. Ztschr. **24**.
(58) Fessenden, ebenda S. 589.
(59) R. Ruer, Ztschr. physik. Chem. **44**, 81 bis 113; Ztschr. Elektrochem. **9**, 235 bis 239.
(60) F. Krüger, Zeitschr. physik. Chem. **45**, 1.
(61) M. Le Blanc und K. Schick, ebenda **46**, 213 bis 243.
(62) M. Le Blanc, Ztschr. Elektrochem. **9**, 636 bis 641.
(63) Hambuechen, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **4**, 105.

1904.

(64) M. Reich, Physikal. Ztschr. **5**, 338.
(65) M. Dieckmann, ebenda S. 529.
(66) V. Rothmund und A. Lessing, Ann. Physik [4] **15**, 193 bis 212.
(67) Pearce und Couchet, Compt. rend. **138**, 361.
(68) M. E. Rothé, Journ. de Phys. [4] **3**.
(69) M. Berthelot, Compt. rend. **138**, 1130 bis 1133.
(70) Ders., A. Chim. Phys. **3**, 300 bis 305.
(71) R. G. van Name und L. Gräfenberg, Ztschr Elektrochem. **10**, 303 bis 309.
(72) A. Brochet und J. Petit, Compt. rend. **138**, 359 bis 361.
(73) Dies., ebenda S. 419 bis 421.
(74) Dies., Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 359 bis 367.
(75) Dies., ebenda S. 738.
(76) Dies., ebenda S. 1255 bis 1265.
(77) Dies., Compt. rend. **138**, 1095 bis 1097; Ztschr. Elektrochem. **10**, 909.
(78) Dies., ebenda S. 1421 bis 1423.
(78a) Dies., ebenda S. 193 bis 196.

1905.

(79) Th. Simon, Ztschr. Physik **6**, 297.
(80) M. Le Blanc, Ztschr. Elektrochem. **11**, 8 bis 10.
(81) Ders., ebenda S. 705 bis 708.
(82) Winkelmanns Handb. d. Phys., II. Aufl. IV, 999.
(83) P. G. Gundry, Ztschr. physik. Chem. **53**, 177 bis 212.
(84) A. Brochet und J. Petit, Ztschr. Elektrochem. **11**, 102.
(85) Dies., A. Chim. Phys. **3**, 433 bis 499.
(86) Dies., Compt. rend. **140**, 442 bis 444.
(87) Dies., ebenda S. 655 bis 657.
(88) Dies., Zeitschr. Elektrochem. **11**, 441 bis 453.
(89) Dies., A. Chim. Phys. **5**, 303 bis 345.
(90) R. Ruer, Ztschr. Elektrochem. **11**, 10 bis 12.
(91) Ders., ebenda S. 661 bis 681.
(92) C. Rossi, L'Industria Chimica **6**, 333 bis 335.
(93) E. Wilson, Chem. News **92**, 158 bis 200.

1906.

(94) F. Krüger, Ann. Physik [4] **21**, 701.
(95) M. Le Blanc und A. Löb, Ztschr. Elektrochem. **12**, 79 bis 90.
(96) P. G. Gundry, Philos. Magazine **11**, 329 bis 353.
(97) Th. Gross, Ztschr. Elektrochem. **12**, 171 bis 174.
(98) A. Coppadoro, Gazz. chim. Ital. 35 II, 321 bis 328.
(99) Ders., ebenda S. 604 bis 628.

1907.

(100) A. Coppadoro, Gazz. chim. Ital. 36 II, 693 bis 723.
(101) Th. Gross, Ztschr. Elektrochem. **14**, 146 bis 147.
(102) A. Günther-Schulze, Ann. Physik [4] **22**, 543.
(103) H. L. Heathcote, Journ. Soc. Chem. Ind. **26**, 899.
(104) A. Löb, Ztschr. Elektrochem. **13**, 789 bis 790.

1908.

(105) A. Eucken, Berl. Akad. Ber. S. 524.
(106) G. Bredig und E. Wilcke, Biochem. Zeitschr. **11**, 67.
(107) Norddeutsche Affinerie A.-G. DRP. 207555, vgl. auch Ztschr. Elektrochem. **16** (1910) 25.

1909.

(108) Kistiakowsky, Ztschr. Elektrochem. **15**, 268.
(109) A. H. Taylor, Ann. Physik [4] **30**, 987.
(110) A. Günther-Schulze, ebenda **31**, 1053.
(110a) Wohlwill, Brit. Pat. 6276.
(110b) D. Reichenstein, Ztschr. Elektrochem. **15**, 913.

Digitized by Google

1910.

(111) H. Brusch, Ann. Physik [4] **33**, 1116.
(112) F. Fichter und Stutz, Ztschr. Elektrochem. **16**, 610 bis 613.
(113) Szarvasy und Vuk, Chem.-Ztg. **34**, 186.
(114) K. Bennewitz, Ztschr. physik. Chem. **72**, 212.
(115) D. Reichinstein, Ztschr. Elektrochem. **16**, 734.
(116) Ders., ebenda S. 913 bis 944.
(116a) F. Krüger, ebenda S. 522 bis 533.

1911.

(117) Bürgin, Diss. Berlin.
(118) E. Naef, Diss. Dresden.
(119) D. Reichinstein, Ztschr. Elektrochem. **17**, 85.
(120) Ders., ebenda S. 699 bis 719.
(121) E. H. Archibald und H. v. Wartenberg, ebenda S. 812.

1912.

(122) P. Wenger und Alvarez, Annales de Chim. analyt. appl. **17**, 812.
(123) Ders. und Midhat, ebenda S. 321.
(124) A. Günther-Schulze, Ztschr. Elektrochem. **18**, 326.
(125) B. Thieme, Ztschr. physikal. Chem. **78**, 494.
(126) H. Hausrath, Nernst-Festschrift S. 176.

1913.

(127) H. Hausrath, „Apparate und Verfahren zur Darstellung von Wechselstromkurven", Leipzig 1913, Hochmeister & Till.
(128) D. Reichinstein, Ztschr. Elektrochem. **19**, 384 bis 389.
(129) Ders., ebenda S. 672.

1914.

(130) P. Wenger und Heinen, Annales de Chim. analyt. appl. **19**, 209.
(131) O. Reitlinger, Ztschr. Elektrochem. **20**, 261 bis 269.
(132) N. Stepanow, Bull. Acad. St. Petersb. [6], 1395 bis 1426.
(133) S. G. Brown, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **90**, 26 bis 52.
(134) J. C. Gosh, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 2333 bis 2346.

1915.

(135) J. C. Gosh, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 733 bis 752.
(136) B. Thieme, Ztschr. physikal. Chem. **89**, 706.

1916.

(137) Heydweiller und Hagemeister, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **1916**, 32.
(138) W. D. Bancroft, Trans. Amer. electrochem. Soc. **29**, 309.

1917.

(139) K. Gruhn, DRP. 303845; Ztschr. Elektrochem. **25** 355 (1919).
(140) Siemens & Halske A.-G., Dtsche. Anmeld. Kl. 21e, S. 46299.

1918.

(141) H. B. Weiser, Journ. physical. Chem. **22**, 77.
(142) G. Grube und B. Dulk, Ztschr. Elektrochem. **24**, 237 bis 248.

1919.

(143) P. Vaillant, Compt. rend. **138**, 687 bis 689.
(144) Ders., ebenda S. 768 bis 770.
(145) F. Jirsa, Ztschr. Elektrochem. **25**, 146.
(146) A. Lubomirski, Schw. P. 91051.

1920.

(147) D. Reichinstein, Ztschr. physikal. Chem. **95**, 457.
(148) H. Abraham, Bloch u. a., Journ. Physique Radium [6] **1**, 44 bis 57.
(149) F. Jirsa und J. Fabinger, Zeitschr. physikal. Chem. **94**, 1.
(150) H. Stäger, Helv. chim. Acta **3**, 584 bis 613.
(151) G. Grube und H. Gmelin, Ztschr. Elektrochem. **26**, 153 bis 161.
(152) T. Rondelli, Q. Sestini und Sestron Colour Oxydising Co. Ltd., E.P. 164129.
(153) S. Marsh, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **97**, 124.
(154) P. Wenger und A. Lubomirski, Annales de Chim. analyt. appl. **1**, 339 bis 342.
(155) Badische Anilin- und Sodafabrik, DRP. Kl. 12a Nr. 376611.

1921.

(155a) Siemens-Schuckert-Werke, DRP. Kl. 12c 389228.
(156) E. Merritt, Physical Rev. [2] **17**, 524; Physikal. Ber. **2**, 288.
(157) B. M. Goodwin und M. Knobel, Trans. Amer. electrochem. Soc. **37**, 617 bis 640.
(158) D. Reichinstein, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 275

1922.

(159) W. R. Cooper, Trans. Faraday Soc. **18**, 102.
(160) W. B. Jones, Trans. Amer. electrochem. Soc. **42**, 151 bis 180.
(161) V. Kohlschütter und H. Schödl, Helv. chim. Acta **5**, 490 bis 512.
(162) Dies., ebenda S. 593 bis 609.
(163) J. B. Johnson, Journ. opt. Soc. America **6**.
(164) O. Collenberg und S. Bodforss, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 117 bis 149.
(165) G. Grube, Ztschr. Elektrochem. **28**, 273.
(166) E. R. Shepard, Trans. Amer. electrochem. Soc. **39**, 239 bis 252.

1923.

(167) E. Baur, Ztschr. Elektrochem. **29**, 105.
(168) C. W. Miller, Physical Rev. **22**, 622 bis 628.
(169) N. Isgarischew und A. Obrutschewa, Ztschr. Elektrochem. **29**, 428 bis 434.
(170) S. Magrini, Atti R. Acad. Lincei (Roma), Rend. **32 I**, 499 bis 504.
(171) F. E. Hartman, Trans. Amer. electrochem. Soc. **44**, 295 bis 306.
(172) V. Sorel, Compt. rend. **177**, 639 bis 642.
(173) H. v. Wartenberg und A. Starke, E.P. 193422.
(174) A. Starke, Ztschr. Elektrochem. **29**, 358 bis 364.
(175) G. Grube und H. Metzger, ebenda S. 17 bis 30.
(176) Dies., ebenda S. 100 bis 105.
(177) W. Philippson, Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences **8**, 76 bis 80.
(178) S. Marsh und A. E. Evans, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **102**, 328 bis 340.
(179) Th. F. Wall, E.P. 215897.
(180) S. Glasstone, Journ. chem. Soc. London **123**, 1745 bis 1750.
(181) Ders., ebenda S. 2926 bis 2934.
(182) A. Dufour, „L'Oszillographe Cathodique", Paris. Naturwiss. **12**, 310.

1924.

(183) E. Duhme, Wissenschl. Veröffentl. Siemens-Konzern **3**, 39.
(184) E. Spitalsky, Ztschr. Elektrochem. **30**, 491.
(185) S. Glasstone, Journ. chem. Soc. London **125**, 250 bis 260.
(185a) Ders., ebenda S. 2414.
(186) E. Newbery, ebenda S. 511 bis 518.
(187) G. Grube und L. Baumeister, Ztschr. Elektrochem. **30**, 322 bis 332.
(188) K. A. Hofmann und A. Dolde, B. B. **57**, 1969 bis 1976.
(189) F. Jirsa und J. Fabinger, Ztschr. physikal. Chem. **109**, 260 bis 274.

Digitized by Google

1925.

(190) H. J. S. Sand, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 342.
(191) G. Malquori, Atti R. Accad. Lincei (Roma) **33** II, 102 bis 106.
(192) M. Knobel, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2613 bis 2621.
(193) Ders., ebenda S. 2751 bis 2753.
(194) H. v. Wartenberg und M. Treppenheuer, Ztschr. Elektrochem. **31**, 636.
(195) S. Glasstone, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 940.
(196) A. P. Rollett, Compt. rend. **179**, 1598.
(197) Ders., ebenda **180**, 2047.
(198) D. Reichinstein, Ztschr. Elektrochem. **31**, 593.
(199) A. L. Ferguson und G. van Zyl, Trans. Amer. electrochem. Soc. **47**.
(200) H. D. Holler, Sc. Pap. Büro of Stand. 1925, Nr. 504.
(201) N. Isgarischew und S. Berkmann, Ztschr. Elektrochem. **31**, 380.
(202) W. D. Harkins und H. S. Adams, Journ. physical Chem. **29**, 205 bis 219.
(203) S. Bodforss und A. Arst, Ztschr. Elektrochem. **31**, 1.
(204) W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta **8**, 89 bis 96.
(205) S. Bodforss, Ztschr. Elektrochem. **31**, 646.
(206) A. J. Allmand und V. S. Puri, Trans. Faraday Soc. **61**, 1.
(207) Dies., Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **107**, 26.
(208) R. T. Lattey, Philos. Magazine [6] **50**, 444 bis 453.
(209) S. Glasstone, Journ. chem. Soc. London **127**, 1829 bis 1831.
(210) E. Newbery, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **107**, 486.
(211) E. S. Hedges und Myers, Journ. chem. Soc. London **127**, 1013.

1926.

(212) A. Fürth, Ztschr. Elektrochem. **32**, 467.
(213) K. Becker, ebenda S. 305.
(214) A. J. Allmand und R. H. D. Barklie, Trans. Faraday Soc. **21**, 1.
(215) Dies, ebenda **22**, 34.
(216) A. J. Allmand und H. C. Cocks, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **112**, 252.
(217) E. Jirsa, Kolloid-Ztschr. **40**, 28.
(218) S. Glasstone, Journ. chem. Soc. London, S. 2887.
(219) E. S. Hedges, ebenda S. 1892.

1927.

(220) H. J. S. Sand, J. Grant und W. V. Lloyd, Journ. chem. Soc. London, S. 378 bis 396.
(221) A. J. Allmand und H. Ch. Cocks, ebenda S 2626.
(222) F. Jirsa und F. Kornalik, Ztschr. Elektrochem. **33**, 192.
(223) Canand, Compt. rend. **186**, 688.
(224) Etabl. Singrün, F.P. 642713.
(225) A. P. Rollett, Compt. rend. **185**. 457.
(226) J. M. Shipley und Ch. F. Goodeve, Trans. Amer. electrochem. Soc. **51**.
(227) Colombo, Ital. Anmeldg. Reg. Gen. Nr. 258705.
(228) D. Gabór, Forsch. Hefte d. Stud.ges. f. Höchstspannungsanl., Berlin 1927, Heft 1.

1928.

(229) H. Paweck und P. Hirsch, Ztschr. Elektrochem. **34**, 684.

1929.

(230) E. Newbery, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1315.
(231) Ders., ebenda S. 1429.
(232) M. Knoll, Ztschr. techn. Physik **10**, 28.
(233) H. Brandes, Ztschr. physikal. Chem. A. **142**, 97.

Kurze Inhaltsübersicht über die angeführte Literatur.

1. Wechselstrom.

a) Theorie der elektrolytischen Wirkung: 5, 8, 27, 28, 29, 30, 30a, 69, 83, 108.

b) Die Elektrode als Kapazität (Kondensator) bei Gleichstrom und Wechselstrom: 8, 10, 14, 15, 17, 31, 32, 33, 34, 38, 43, 44, 45, 47, 50, 52, 60, 82, 94, 105, 116a, 156, 172, 208, 213, 226.

c) Messung der Kapazität für Wechsel- und Wellenstrom: 9, 33, 35, 43, 126, 168, 179, 226.

d) Messung der Frequenz: 125, 136, 137, 196.

e) Messung der Spannung: 93, 111, 148, 178, 200, 204, 212; Oszillograph: 68, 116, 160, 163, **233**; Kathodenoszillograph: 182, 210, 228, **232**.

f) „Zusatzwiderstand": 33, 177, 185, 199.

g) Phasenverschiebung und Hysterese: 32, 43, 44, 52, 60, 96.

h) Passivität durch Wechselstrom: 61, 78, 78a, 80, 81, 95, 100, 103, 104, 106, 108, 129, 131, 157, 164.

i) Polarisation durch Wechselstrom: 83, 96 bis 100, 103, 116, 119, 120, 128, 144, 177.

k) Frequenzabhängigkeit der Wirkung: 1, 2, 3, 61, 78, 78a, 80, 81, 95, 131, 164.

l) Nachwirkung: 159, 186.

m) Messung von Potentialen, Überspannungen usw. mit kommutiertem bzw. intermittierendem Gleichstrom: 178, 180, 181, 184, 185, 192, 209, 218, 220, 230, 231, **233**.

n) Wechselstromelemente: 108, 211, 213, 219.

o) Auflösung von Elektroden: Pt 4, 12, 37, 40, 41, 59, 76, 77, 84, 87, 88, 90, 91, 98, 99, 101; Ni 100, 108, 197; Au 107, 110a; Pb 149, 189; Fe 131, 146, 159, 164; div. Metalle 1, 39, 41, 55, 61, 69, 72 bis 76, 78, 78a, 80, 81, 88, 92, 93, 95, 214, 215.

p) Metallabscheidung: Ni 63, 108.

q) Wirkungen im Knallgas- und Kupfervoltameter, 1, 2, 3, 22, 24, 26, 27, 56, 71, 98, 99.

r) Oxydations- und Reduktionswirkungen: Sulfide, Thiosulfate 39, 41, 42, 53, 61, 141; Permanganat 122, Bichromat 123; Phosphat 130; Nitrat 154; Plumbit 165; 222; H_2O_2 131; diverse 67, 70, 88, 89, 106, 133, 146, 188.

s) Organ. Synthesen: 11, 12, 13, 16, 19, 20, 25, 41, 86, 88, 112, 131, 167.

t) Dispergierende Wirkung: 145, 217.

u) Rekristallisation durch Wechselstrom: 97.

v) Gleichrichter und Ventile: 32, 36, 57, 58, 64, 65, 83, 100, 102, 109, 110, 124, 143, 144.

w) Sonstige techn. Anwendung: 51a.

2. Wellenstrom.

a) Elektrotechn. Grundbegriffe und Formeln: 46, 48, 49, 229.

b) Schaltungen: 59, 83, 121, 150, 160, 178, 195, 201, 220.

c) Hilfsapparate: 4, 139.

d) Abhängigkeit der Wirkung von Stromdichte usw.: 59, 61, 76, 78a, 80, 95, 98, 100, 121, 131, 146, 157, 159, 164, 202.

e) Abhängigkeit der Wirkung von der Temperatur: 73, 76, 141, 202.

f) Abhängigkeit der Wirkung von Rührung, Oberflächenbeschaffenheit usw.: 95, 131, 141, 202.

g) Abhängigkeit der Wirkung von der Frequenz: 60, 131, 156, 159, 207.

h) Herabsetzung von Polarisation und Überspannung: 59, 68a, 83, 91, 95, 96, 104, 110b, 114, 117 bis 121, 128, 131 bis 135, 138, 142, 144, 147, 157, 158, 160, 178, 184 bis 187, 190, 195, 201, 202, 207, 214 bis 216.

i) Passivität: 95, 104, 129.

k) Auflösung von Elektroden: Pt 59, 97; Ni 97, 162, 201; Cr 169; Pb 166; Au 206.

Digitized by Google

l) Metallabscheidung: Ni 150, 161; Tl 205; Fe 183, 218, 227.
m) Oxydations- und Reduktionswirkungen: Ozon 121, 131, 171, 173, 174, 191, 194; Ferrat 151, 152; Permanganat 175, 176; Perborat 203; Plumbat 165; Ferricyanid 229; Überschwefelsäure 121, 131.
n) Erzeugung von nicht-stöchiometr. Knallgas: 71, 142, 221, 223 bis 226.
o) Spezielle techn. Verwendungen: 155, 155a, 183.
p) Verwendung zur Messung von Einzelpotentialen: 110b, 140.

(Eingegangen: 17. Juli 1929.)

BEITRAG ZUR TETRAEDERTHEORIE DES KOHLENSTOFFES.

Von *Reinh. Hönig.*

Wie Loewen[1]) erwähnt, muß, da bei den mittleren Gliedern eines konjugierten Systems der chemische und auch der sterische Zustand einer echten Doppelbindung nahekommt, das elektrische Feld zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatom ähnlich sein dem zwischen 1 — 2 und 3 — 4. Dabei sind aber zwei Möglichkeiten vorhanden:

Loewen nimmt die Anordnung der Kohlenstoffatome nach Fig. 1 an; dagegen aber sprechen zwei Gründe:

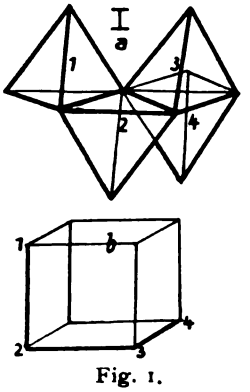


Fig. 1.

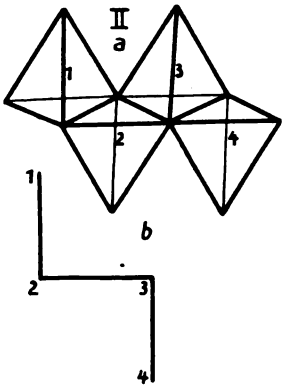


Fig. 2.

1. Die Hydrierung läßt sich nach Fig. 2 viel ungezwungener erklären, da die Kohlenstoffatome 1 und 4 noch einen Teil ihrer „Valenz" frei haben, die sich nach Anordnung Fig. 1 gegenseitig absättigen würde, wodurch die Fähigkeit der Addition in 1 und 4 nicht erklärbar wäre.

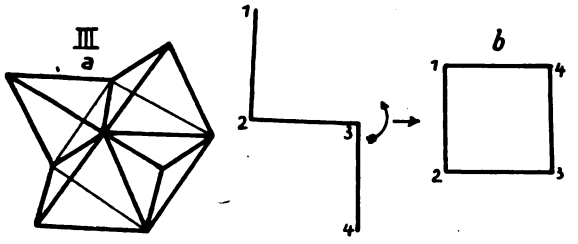


Fig. 3.

2. Man muß sich entgegen den Ansichten von Loewen denken, daß die Atome wenigstens im gasförmigen, flüssigen und gelösten Zustand in Bewegung sind, da man sich sonst die Ursache der Bewegung der Moleküle nicht erklären könnte, die doch zweifellos in obigen Zuständen der Körper vorhanden ist (Diffusion). Bei dieser Annahme ist wieder der Anordnung Fig. 2 der Vorzug zu geben, da es eine einfachere Anordnung der Moleküle gibt (Kohlenstoffatome in einer Ebene), in der durch die Bewegungen der Atome keine ungleich verteilten Spannungen hervorgerufen werden.

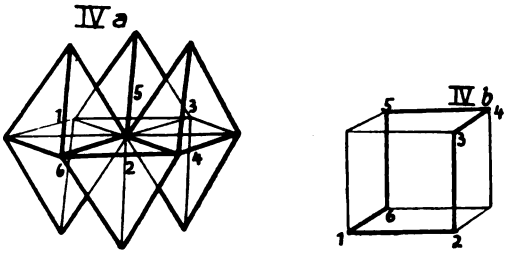


Fig. 4.

Durch weitere Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen erklärt sich dann leicht die Bildung von Zyklobutadien. Die Kohlenstoffatome liegen in einer Ebene, und ihre Verbindungslinien bilden die Seiten eines Quadrates.

Die Benzolformel von Loewen stimmt mit meiner Ansicht überein:

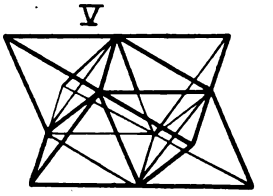


Fig. 5.

Zu ergänzen wäre nur, daß in dieser Form die Kohlenstoffatome in den Eckpunkten eines Würfels liegen, bei dem zwei diagonal zueinander liegende Endpunkte unbesetzt bleiben. — Abweichend wäre wieder die Bewegung, die auch hier die Atome ausführen müssen, wenn das Benzol als Gas, Flüssigkeit oder gelöster Stoff vorliegt. Im kristallisierten Zustand ist diese Form die beständige und daher auch nachweisbar, wie es auch die Röntgenuntersuchungen von Bragg[1]) nachweisen. Gegen die Anordnung der 6 Kohlenstoffatome in einer Ebene spricht auch, daß durch diese Annahme der Ebene ein durch nichts begründeter Vorzug vor dem Raum gegeben würde, was auch naturwidrig wäre. Das Streben der Natur geht wohl nach Vereinfachung, d. h. hier nach Verringerung der Dimensionen (Raum–Ebene–Linie–Punkt), doch diesem muß eine Energie entgegenwirken, denn sonst gäbe es nur eine Dimension. — In der Mechanik nennen wir diese beiden gegen einander

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 760 bis 768.

[1]) Journ. Soc. London **121**, 2766 (1922).

Digitized by Google

wirkenden Energien: potentielle und kinetische. — Hier wäre als zweite Energie (dimensionserhaltend) das Streben der Erhaltung des spannungslosen Aneinanderreihens der Kohlenstoffatome. Diese immerwährende Umwandlung der einen Energie in die

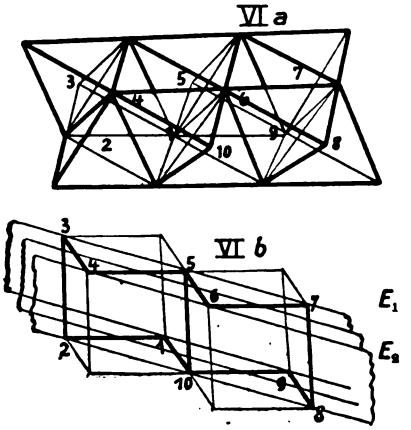


Fig. 6a und b.

andere und umgekehrt, ist die Ursache des Hin- und Herschwingens der Atome, gleich einem bewegten Pendel im widerstandslosen Raum[1]).

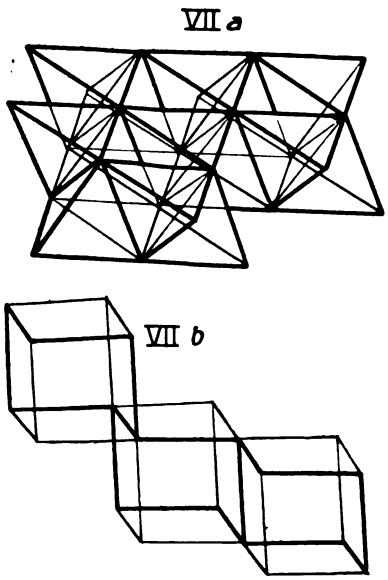


Fig. 7a und b.

Die Absättigung der „Valenzen" im Augenblicke, in dem alle Kohlenstoffatome in einer Ebene sind, wäre nur dadurch möglich, daß der Kohlenstoff dabei aus dem 4wertigen in den 3wertigen Zustand übergegangen ist. Die Richtungen der „Valenzen" schließen dann einen Winkel von 120° ein. Durch die dimensionserhaltende Energie und unterstützt durch die Unbeständigkeit des 3wertigen Kohlenstoffatoms ist dann die Umwandlung in das „Spiegelbild-Isomere" ohne weiteres erklärlich und auch, daß im kristallisierten, bewegungsgehemmten Zustand nur die Raumform existenzfähig ist.

Durch die Annahme der bewegten Atome fällt der einzige Nachteil dieses Modelles, ohne dabei eines der Vorzüge verlustig zu werden. Nach den obigen Betrachtungen ist auch selbstverständlich, daß man für das Benzol nicht ohne weiteres ein ebenes Ringgebilde annehmen kann.

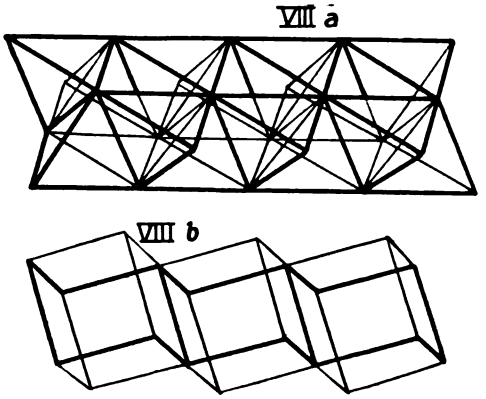


Fig. 8a und b.

Die Atome, die an die freien „Valenzen" der Kohlenstoffatome gebunden sind, müssen dabei viel größere Bewegungen als die Kohlenstoffatome selbst ausführen, was ohne Beeinträchtigung der Stabilität des Systemes nur dann erreicht wird, wenn alle 6 Atome gleiches Atomgewicht besitzen (z. B. die Wasserstoffatome im Benzol selbst), während, wenn verschiedene Atome im Molekül vorhanden sind, die Stabilität zerstört werden würde. Letztere wird aber, wenn auch nicht auf die ursprüngliche Größe, so doch auf Existenzmöglichkeit gesteigert, wenn die Bindung der Atome so möglich ist, daß diese kleinere Wege auszuführen haben. Dies ist erreicht durch die Anordnung der Tetraeder nach Fig. 5.

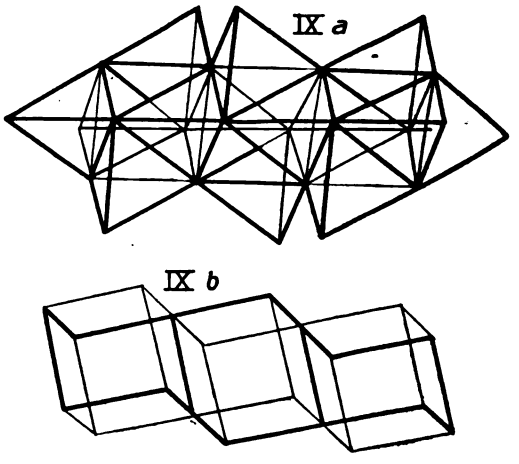


Fig. 9a und b.

[1]) Bergmann, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 62, 750 bis 757, spricht von der Möglichkeit des „leichten Umklappens".

Digitized by Google

Die Lage der Kohlenstoffatome bleibt dieselbe wie in Fig. 4. Die Wegverminderung der an die Kohlenstoffatome gebundenen Atome geht auf Kosten der Stabilität des ganzen Systemes, denn hier fehlt die zentrale Bindung, d. h. die „Rest-Valenz", mittels der sich je zwei sich gegenüber liegende Kohlenstoffatome absättigen. Die Folge davon ist die leichtere Angreifbarkeit solcher Benzolabkömmlinge (Hydrierung).

Aus diesem Gedankengang ergibt sich dann ohne weiteres, daß das Naphthalin nicht, wie Loewen angibt, aufgebaut ist, sondern sich nur vom Benzolschema nach Fig. 5 ableiten kann.

Wie Bergmann (siehe oben) angibt, sind dabei 2 Möglichkeiten:

1. Beide Ringe liegen in einer Ebene (Fig. 6),

2. Ringe liegen in zwei zueinander geneigten Ebenen (siehe bei Benzanthron Fig. 13).

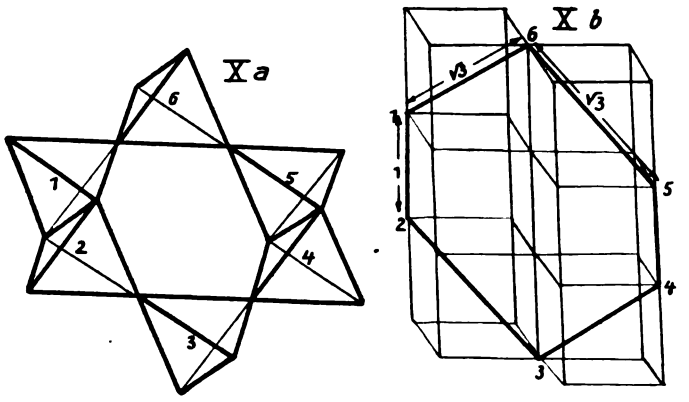


Fig. 10a und b.

Die röntgenographischen Untersuchungen von Bragg über die Lage der Kohlenstoffatome stimmen mit 1 überein. Diese befinden sich abwechselnd in zwei zueinander parallel liegenden Ebenen (E_1 und E_2), während nach 2 die Kohlenstoffatome in drei verschiedenen Ebenen liegen. Für die Anordnung nach Fig. 6 spricht auch die Kristallisation und die Spaltbarkeit nach einer Ebene, die jedenfalls auch mit dem Aufbau des Moleküles in Beziehung stehen müssen.

Dem Phenanthren kommt dann entsprechend der Aufbau nach Fig. 7 zu. Die Kohlenstoffatome liegen noch in zwei zueinander parallelen Ebenen.

Bei Anthrazen liegen die Verhältnisse, wie schon Bergmann erwähnt, nicht mehr so einfach. Es tritt schon in zwei räumlichen Isomeren (Bergmann siehe oben) auf. Man erhält diese dadurch, daß bei dem einen die drei „Wellenringe" a) in einer Ebene liegen (Fig. 8), beim zweiten b) der mittlere Ring zu den beiden anderen geneigt ist. (Fig. 9). Dem System nach Fig. 9 entspricht ein wesentlich größeres Molekularvolumen und ist daher die unbeständigere.

Benzo-ortho-Chinon unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Benzolabkömmlingen und, dieser Unterschied muß selbstverständlich auch im Modell zum Ausdruck kommen. Vor allem die leichte Addition von Brom zeigt, daß man zwei gewöhnliche Doppelbindungen vor sich hat. Das Molekularvolumen ist größer, und man hat auch Anzeichen dafür, daß die Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Dies alles überdacht, führt uns dann gleich auch zum einfachsten Modell Fig. 10. Die C-Atome liegen in einer Ebene.

Dem Benzolchinon entsprechend ist dann auch das Naphthochinon aufgebaut, bei dem an den Chinonring der Benzolring eingelagert ist.

Das Anthrachinon hat mehr Keton- als Chinoneigenschaften und zeigt hohe Beständigkeit gegen Oxidationsmittel, besonders aber die Umwandlung in Benzoesäure durch schmelzendes Kali läßt auf eine abweichende Bindung der CO-Gruppen schließen.

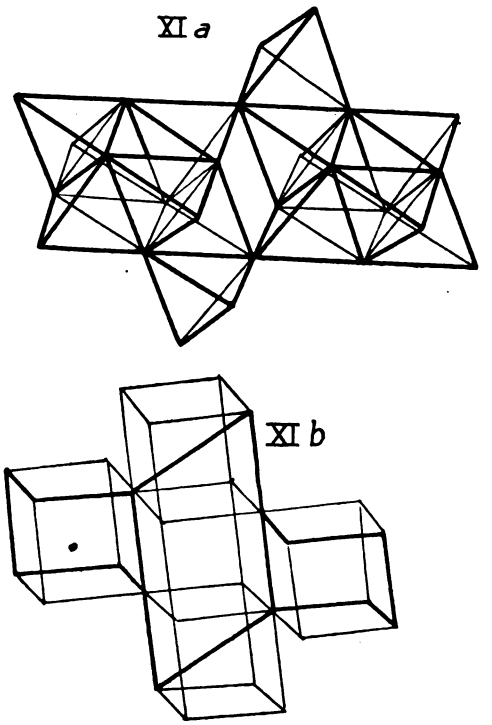


Fig. 11a und b.

Allen diesen Eigenschaften wird Fig. 11 gerecht. Gleich mit Fig. 11 ist das Modell in Fig. 12.

Eine Drehung um 180° in der Chinonringebene ergibt das Bild der Abb. 11. Dieses Modell läßt aber isomere Monosubstitutionsprodukte erwarten, die derzeit aber noch nicht gefunden wurden. Bergmann hat Anhaltpunkte dafür bei 9 bis 10 hydrierten Anthrazenen gefunden. Letzteren käme die gleiche Konstitution zu. Das zweite Schema Bergmanns zur Erklärung seiner Isomerie kann nicht zutreffen, sondern die Isomerie liegt nur in der Unsymmetrie des Modelles in Fig. 11. Die α- und die β-Kohlenstoffe sind von der CO-Gruppe im Verhältnis $1 : \sqrt{3}$ entfernt.

Digitized by Google

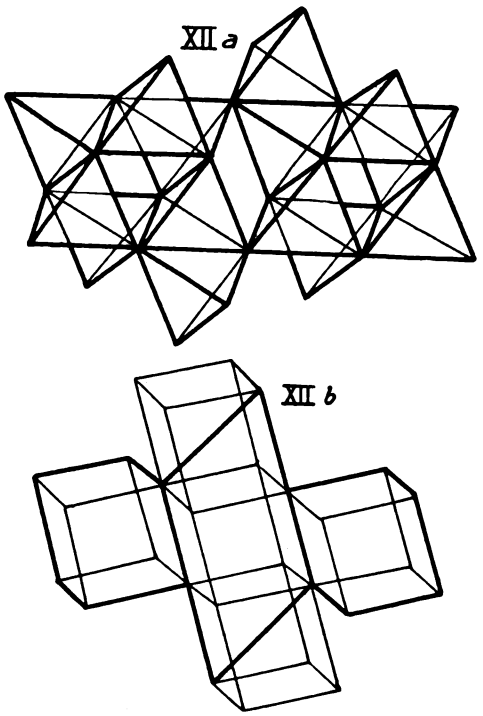


Fig. 12a und b.

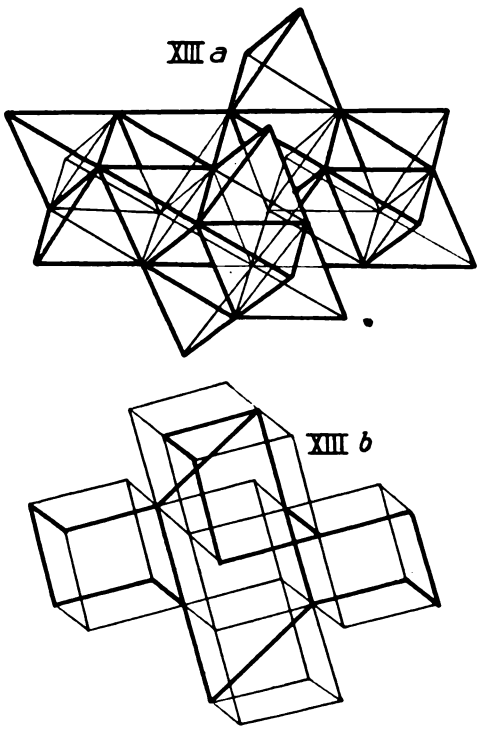


Fig. 13a und b.

Gestützt wird das Modell des Anthrachinons noch dadurch, daß sich aus diesem zwanglos auch ein Modell für Benzanthron aufbauen läßt. Die „Wellenring"-Ebene des neugebildeten Benzolringes ist gegen die beiden anderen gedreht. Näheres ersieht man aus Fig. 13.

Die Tetraedertheorie muß man auch anwenden können, um den Aufbau des Diamanten und des Graphits zu erklären, bei denen alle Kohlenstoffatome untereinander abgesättigt sein müssen, und zwar muß die Abbindnng beim Graphit stabiler sein als die beim Diamant.

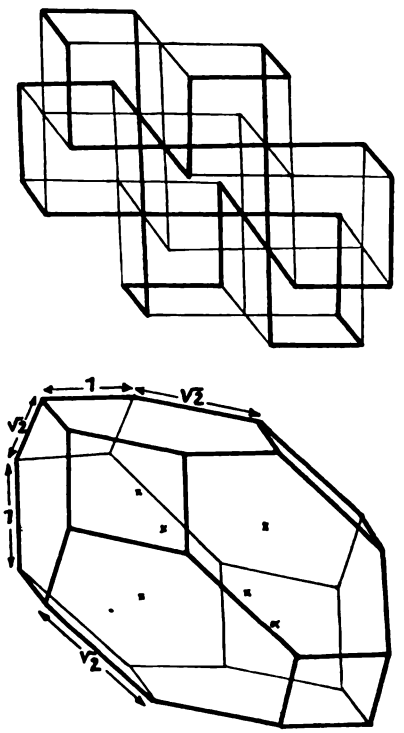


Fig. 14a und b.

(In Fig. 14a sind die „Wellenringe eingezeichnet. Fig. 14b gibt den Einheitskörper mit seinen Begrenzungen wieder. Die Ziffern neben den Kanten bedeuten die Längen in ihrem Verhältnis zueinander. Die * sind die 6 Kohlenstoffatome, die im Inneren des Körpers liegen und dem Ausgangs-„Wellenring" angehören.)

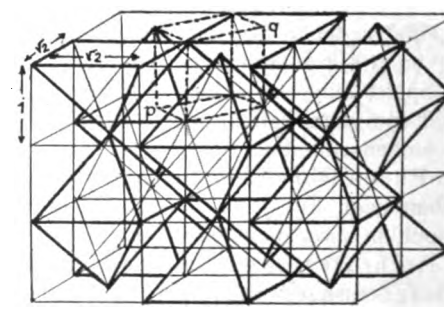


Fig. 15.

Graphit geht bei der Oxydation in einen Benzolabkömmling über; Diamant liefert nur CO_2. Um zum Aufbau von Graphit zu kommen, muß man daher vom Benzol ausgehen. Alle Kohlenstoffatome des Benzols müssen wieder an solche gebunden sein, weshalb für den Aufbau nur das Modell in Fig. 4 in Betracht kommt (gleich schwere Atome). Die Stabilität muß groß sein, weshalb ungleich-

Digitized by Google

artige Bindungen auszuschalten sind; daher folgt aus der Annahme eines Benzolringes der Aufbau des Graphits aus nur solchen, die gleichmäßig um den ersten angeordnet sein müssen. Dies überdacht, ergibt ein Modell, das mit 30 Kohlenstoffatomen alle Valenzen abgesättigt hat, die äußeren zwar nur unvollständig, wodurch die Möglichkeit der Aneinanderbindung der „Moleküle" untereinander vergrößert und Gewähr der gleichmäßigen Verteilung der Atome gegeben wird.

Interessant und daher hier angeführt ist die Lage der Kohlenstoffatome zueinander ohne Rücksicht auf ihre gegenseitige Bindung und sei ausschnittweise in Fig. 15 wiedergegeben. Es ergeben sich ineinander geschachtelte Oktaeder, deren Zwischenräume durch Benzolringe ausgefüllt sind. (Der strich-punktierte Würfel entspricht dem Einheitswürfel, p und q sind die unbesetzten Punkte.)

Dieses Graphitmodell steht im Gegensatz zu den Röntgenaufnahmen nach Debye und Scherrer, die vor allem ebene Sechsecke beweisen wollen, die tetraedrisch ausgeschlossen zu erhalten sind. Beim Graphit als stabile Modifikation muß man in jedem Kohlenstoffatom unbedingt gleichmäßige Verteilung seines elektrischen Feldes annehmen, das beim Eintritt der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome sich nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeder orientiert und nur so die Möglichkeit einer gleichwertigen Bindung geboten hat.

Eingegangen 20. August 1929.

ZUR KENNTNIS VON VERDAMPFUNGSWÄRME UND OBERFLÄCHENSPANNUNG.

Von *W. Herz.*

Für eine ganze Reihe von Stoffen sind die Verdampfungswärmen von etwa 0^0 C bis in die Nähe der kritischen Temperatur bekannt, und es ist möglich, gerade bei diesen die Gültigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände zu erweisen, wonach die Quotienten der zu gleichen reduzierten Temperaturen gehörigen Verdampfungswärmen konstant ausfallen[1]). Im nachfolgenden interessierte mich die Veränderlichkeit der Verdampfungswärme mit der Temperatur in etwas anderer Weise; ich habe nach den Angaben der Literatur[2]) die Verdampfungswärmen bei $^{11}/_{12}$, $^{10}/_{12}$, $^{9}/_{12}$ und $^{8}/_{12}$ der kritischen Temperatur T_k zusammengestellt und ihre Temperaturabhängigkeit verglichen, wobei einige Regelmäßigkeiten deutlich auftreten.

Von den zahlreichen von mir durchgerechneten Beispielen gebe ich zunächst nur die folgenden Fälle, wo unter L die Verdampfungswärmen bei dem durch den Index angegebenen Bruchteil der kritischen Temperatur mitgeteilt sind.

	$L\ ^{11}/_{12}T_k$	$L\ ^{10}/_{12}T_k$	$L\ ^{9}/_{12}T_k$	$L\ ^{8}/_{12}T_k$
n-Pentan	48,41	64,82	75,43	84,22
Methylacetat	55,36	73,93	86,54	97,57
Methylformiat	60,76	80,93	95,01	107,92
Chlorbenzol	—	56,61	65,65	72,61
Kohlenstofftetrachlorid	26,20	33,97	39,49	44,39
Benzol	53,23	70,28	81,12	91,09
Zinntetrachlorid	17,18	22,82	26,95	30,45
Äthylacetat	49,80	65,10	77,70	86,49

Da die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur Null ist, so bedeuten die L-Werte das Anwachsen der Verdampfungswärmen in den Temperaturintervallen von T_k bis zu den angeführten Bruchteilen von T_k. Werden die Verdampfungswärmen unter $^{11}/_{12}\ T_k$ und $^{8}/_{12}\ T_k$ verglichen, so sieht man, daß die Verdampfungswärmen im ersten Zwölftel des Temperaturabfalles von der kritischen Temperatur um mehr als die Hälfte des beobachteten Gesamtwertes angestiegen sind und daß die Zunahme der Verdampfungswärmen in dem dreimal so großen Temperaturintervall zwischen $^{11}/_{12}$ und $^{8}/_{12}$ von T_k erheblich weniger als im ersten Zwölftel beträgt. Genau sind die Prozentzahlen

	Wachsen von L beim Abfall von T_k auf $^{11}/_{12}\ T_k$	Wachsen von L beim Abfall von $^{11}/_{12}\ T_k$ bis $^{8}/_{12}\ T_k$
n-Pentan	57,5 %	42,5
Chlorbenzol	—	—
Methylacetat	56,7	43,3
Benzol	58,4	41,5
Methylformiat	56,3	43,7
Äthylacetat	57,6	42,4
Kohlenstofftetrachlorid	59,0	40,9
Zinntetrachlorid	56,4	43,6

Die dazwischen liegenden Prozentzahlen sind

	Anwachsen von L zwischen $^{11}/_{12}$ bis $^{10}/_{12}T_k$	$^{10}/_{12}$ bis $^{9}/_{12}T_k$	$^{9}/_{12}$ bis $^{8}/_{12}T_k$
n-Pentan	19,5 %	12,6 %	10,4 %
Chlorbenzol	—	12,5	9,6
Methylacetat	19,0	12,9	11,3
Benzol	18,7	11,9	10,9
Methylformiat	18,7	13,0	12,0
Äthylacetat	17,7	14,6	10,2
Kohlenstofftetrachlorid	17,5	12,4	11,0
Zinntetrachlorid	18,5	13,6	11,5

Ähnliche Zahlen ergeben sich bei zahlreichen anderen normalen Stoffen (aliphatische Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester, hologenierte Benzole usw.). Aber auch bei einigen assoziierten Verbindungen fallen die prozentualen Zunahmen in dieselbe Größenordnung.

	$L\ ^{11}/_{12}\ T_k$	$L\ ^{10}/_{12}\ T_k$	$L\ ^{9}/_{12}\ T_k$	$L\ ^{8}/_{12}\ T_k$
Methylalkohol	155,6	202,6	238,0	265,0
Äthylalkohol	116,7	159,3	187,9	209,0

[1]) W. Herz, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **124**, (1922), 56.

[2]) Young, Dubl. Proc. [NS] **12** (1910), 374.

Digitized by Google

Danach ergibt sich in Prozenten

	Wachsen von L beim Abfall von T_k auf $^{11}/_{12}$ T_k	von $^{11}/_{12}$ bis $^{8}/_{12}$ T_k
Methylalkohol	58,7	41,3
Äthylalkohol	55,7	44,3

	Wachsen von L zwischen $^{11}/_{12}$ bis $^{10}/_{12}$ T_k	$^{10}/_{12}$ bis $^{9}/_{12}$ T_k	$^{9}/_{12}$ bis $^{8}/_{12}$ T_k
Methylalkohol	17,7	13,4	10,2
Äthylalkohol	20,3	13,6	10,4

Abschließend läßt sich also sagen, daß für alle Verbindungen, bei denen Messungen der Verdampfungswärmen über ein ausreichend großes Temperaturintervall — von der kritischen Temperatur bis zu $^{8}/_{12}$ derselben — vorliegen, die Zunahmen quantitativ ziemlich gleichartig sind. Im ersten Zwölftel von der kritischen Temperatur ab sinkend wachsen die Verdampfungswärmen um rund 50 bis 60% des Wertes, um den sie in den folgenden drei Zwölfteln noch steigen. Zwischen $^{11}/_{12}$ und $^{10}/_{12}$ T_k beträgt der Zuwachs rund 18 bis 20%, und er gleicht sich in den weiteren Intervallen mehr und mehr aus. — Nur bei der Essigsäure sind die Zahlen etwas unregelmäßiger, aber es ist bekannt, daß bei diesem Stoffe der Gang der Verdampfungswärmen mit der Temperatur anomal ist[1]).

Eine andere für das Wesen der Flüssigkeiten überaus charakteristische Eigenschaft, die ebenfalls beim kritischen Punkte Null wird, ist die Oberflächenspannung, und man kann auch hier die mit sinkender Temperatur für gleiche Intervalle erscheinenden Zunahmen der Oberflächenspannung zusammenstellen. Leider ist das bekannte Tatsachenmaterial erheblich geringer als bei den Verdampfungswärmen, und man ist auf 8 Verbindungen beschränkt, die von Ramsay und Shields[2]) von Zimmertemperatur bis zur kritischen untersucht worden sind. Ich gebe im nachfolgenden zunächst für diese die Werte der Oberflächenspannung γ in Dynen/cm für $^{11}/_{12}$, $^{10}/_{12}$, $^{9}/_{12}$ und $^{8}/_{12}$ T_k an:

	γ bei $^{11}/_{12}$ T_k	$^{10}/_{12}$ T_k	$^{9}/_{12}$ T_k	$^{8}/_{12}$ T_k
Methylformiat	3,53	8,49	13,98	19,81
Äthylacetat	3,09	7,19	11,82	16,83
Benzol	3,27	7,68	12,57	17,87
Chlorbenzol	—	7,70	12,61	17,84
Tetrachlorkohlenstoff	3,00	7,24	11,82	16,74
Methylalkohol	4,37	9,27	13,69	17,73
Äthylalkohol	3,90	8,78	13,30	17,60
Essigsäure	3,41	7,98	12,42	16,75

Vergleichen wir die Zunahmen der Oberflächenspannungen, so finden wir die folgenden Prozentzahlen beim Sinken der Temperaturen von:

	T_k bis $^{11}/_{12}$ T_k	$^{11}/_{12}$ T_k bis $^{10}/_{12}$ T_k	$^{10}/_{12}$ T_k bis $^{9}/_{12}$ T_k	$^{9}/_{12}$ T_k bis $^{8}/_{12}$ T_k
Methylformiat	17,8	25,0	27,7	29,4
Äthylacetat	18,4	24,4	27,5	29,8
Benzol	18,3	24,7	27,4	29,7
Chlorbenzol	—	—	27,5	29,3
Tetrachlorkohlenstoff	17,9	25,3	27,4	29,4
Methylalkohol	24,6	27,6	24,9	22,8
Äthylalkohol	22,2	27,7	25,7	24,4
Essigsäure	20,4	27,2	26,5	25,9

Die Zunahmen der Oberflächenspannungen für die einzelnen Intervalle gleicher reduzierter Temperaturen sind bei allen Verbindungen ziemlich ähnlich, wie dies auch für die Zunahmen der Verdampfungswärmen festgestellt worden ist. Aber der Gang der Zunahmen ist bei beiden Eigenschaften völlig verschieden. Während beim Absinken der Temperatur von T_k auf $^{11}/_{12}$ T_k die Verdampfungswärmen um ca. 55% des gesamten betrachteten Verlaufs zunehmen, beträgt bei den Oberflächenspannungen die Zunahme in diesem Temperaturintervall nur knapp 20%. Während bei den Verdampfungswärmen die Zunahmen für jedes Zwölftel von T_k mit sinkender Temperatur eine fallende Tendenz besitzen, ist bei den Oberflächenspannungen der normalen Stoffe das Umgekehrte der Fall; bei den 3 letzten assoziierten Verbindungen sind alle prozentualen Zunahmen der Oberflächenspannung etwas größer als bei den nicht assoziierten, und die Zunahmen zeigen im Intervall $^{11}/_{12}$ T_k bis $^{10}/_{12}$ T_k im Maximum.

Die von mir berechneten Zahlen können schließlich noch herangezogen werden, um ein Problem zu erledigen, von dem in letzter Zeit mehrfach die Rede war[1]), nachdem es schon früher von verschiedener Seite — unter anderem auch von mir[2]) — behandelt worden ist, nämlich daß die Capillarkonstante a^2 durch die Verdampfungswärme dividiert einen konstanten Wert liefert:

$$\frac{a^2}{L} = \text{konst.}$$

Diese Beziehung folgt direkt aus den bekannten Regeln von Trouton und Kistjakowski[3]) und gilt zunächst nur für nicht assoziierte Stoffe beim Siedepunkt, falls derselbe innerhalb eines mittleren Temperaturbereichs liegt[4]). Die Oberflächenspannungen γ stehen mit der Capillarkonstante a^2 durch die Relation

$$\gamma = \frac{a^2 s}{2}$$

(s Dichte) in Zusammenhang, und es ist daher

[1]) Z. B. W. Herz, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **159**, 304 (1927) usw.

[2]) Ztschr. physikal. Chem. **12**, 433 (1893).

[1]) v. Kolossovsky, Ztschr. anorgan. u. allgem. Chem. **155**, 351 (1926); Walden, ebenda **158**, 244 (1926); Verschaffelt und de Block, ebenda **159**, 265 (1927).

[2]) Ztschr. Elektrochem. **26**, 111 (1920).

[3]) Ztschr. Elektrochem. **12**, 513 (1906).

[4]) Nernst, vgl. Gött. Nachr. 1906 H. 1; Bingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 723 (1906).

Digitized by Google

möglich, mit Hilfe der Dichten bei den von mir benutzten Temperaturen aus den obigen Werten von γ die entsprechenden Zahlen von a^2 zu finden. Die notwendigen Dichten lassen sich den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnehmen. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind — wie üblich — die Capillarkonstanten bei den bezeichneten Bruchteilen der kritischen Temperatur in mm^2 angegeben.

	$^{11}/_{12}T_k$	$^{10}/_{12}T_k$	$^{9}/_{12}T_k$	$^{8}/_{12}T_k$
Methylformiat	1,08	2,22	3,32	4,36
Äthylacetat	1,04	2,10	3,13	4,13
Benzol	1,15	2,34	3,49	4,60
Chlorbenzol	—	1,93	2,87	3,78
Tetrachlorkohlenstoff	0,58	1,21	1,80	2,37
Methylalkohol	1,59	2,94	3,99	4,84
Äthylalkohol	1,43	2,81	3,87	4,82

Bilden wir schließlich für die verschiedenen reduzierten Temperaturen die oben besprochenen Quotienten aus Verdampfungswärmen und Capillarkonstanten, so haben wir bei

	$^{11}/_{12}T_k$	$^{10}/_{12}T_k$	$^{9}/_{12}T_k$	$^{8}/_{12}T_k$
Methylformiat	56,3	36,5	28,6	24,8
Äthylacetat	47,9	31,0	24,8	20,9
Tetrachlorkohlenstoff	45,2	28,1	21,9	18,7
Chlorbenzol	—	29,4	22,9	19,2
Benzol	46,3	30,0	23,2	19,8
Methylalkohol	97,9	68,9	59,6	54,8
Äthylalkohol	81,6	56,7	48,6	43,5

Die Quotienten bei jeder reduzierten Temperatur sind für die ersten 5 (nicht assoziierten) Verbindungen nicht sehr verschieden, und zwar ist die Annäherung bei $^{11}/_{12}T_k$ besser als bei den niedrigeren Temperaturen; denn bei $^{11}/_{12}T_k$ beträgt der Unterschied zwischen dem niedrigsten und höchsten Quotientenwert 19,5% und bei $^{8}/_{12}T_k$ fast 25%. Bei den assoziierten Alkoholen liegen die Quotienten beträchtlich höher.

Zusammenfassung.

Im ersten Zwölftel von der kritischen Temperatur ab wachsen die Verdampfungswärmen um mehr als die Hälfte des Wertes, um den sie in den folgenden drei Zwölfteln noch steigen. Zwischen $^{11}/_{12}$ und $^{10}/_{12}T_k$ beträgt der Zuwachs rund 18 bis 20%, und er gleicht sich in den weiteren Temperaturintervallen mehr und mehr aus. — Bei den Oberflächenspannungen beträgt die Zunahme im ersten Zwölftel von der kritischen Temperatur ab nur knapp 20% des wie oben festgestellten Gesamtwertes und ist bei den weiteren Zwölfteln etwas größer. — Bei nicht assoziierten Stoffen zeigen für jede reduzierte Temperatur die Quotienten aus Verdampfungswärme und Capillarkonstante einen annähernd gleichen Wert.

Breslau, Universität, Physikalisch-Chemische Abteilung, den 22. Juli 1929.

Eingegangen 24. Juli 1929.

ÜBER DIE ANWENDUNG VON ANTIMONELEKTRODEN AUF DIE DIFFERENTIAL-TITRATION VON WÄSSERIGEN UND ALKOHOLISCHEN LÖSUNGEN.

Von *I. I. Shukoff* und *V. M. Gortikoff*.

Die von Erich Müller[1]) und von Cox[2]) stammende Methode der elektrometrischen Differentialtitration ist von verschiedenen Autoren, wie Mac Innes und Jones[3]), Mac Innes[4]), Hall, Jensen und Baecström[5]), Erich Müller, MacInnes und Dole weiter ausgearbeitet worden und hat sich in vielen Fällen als äußerst bequem und genau erwiesen.

Als Elektrodenmaterial wurde von den genannten Autoren blankes Platin verwendet, das, wie bekannt, uns das in der Lösung herrschende Oxydations-Reduktionspotential angibt. Daher ist es verständlich, daß die Titration von solchen Systemen, wie $As_2O_3 + I_2$ und $H_2C_2O_4 + KMnO_4$, zu besonders genauen Resultaten führt. Um dieselbe Genauigkeit bei der Titration von Säuren mit Alkali oder umgekehrt zu erhalten, hat es Mac Innes nötig gefunden, zu der zu titrierenden Lösung Chinhydron oder auch Phenolphtalein zuzusetzen, da letzteres ebenfalls ein genügendes Oxydations-Reduktionspotential erzeugt.

Cox hat seine Titrationen ebenfalls in Gegenwart von Indikatoren ausgeführt, ohne diesem Umstand, wie es scheint, besonderen Wert beizumessen. Bei unseren Titrationen von Salzsäure mit Natronlauge bei völliger Abwesenheit von Indikatoren haben wir recht unbeständige Potentiale erhalten, und trotz der Anwesenheit von einem Maximum auf der Differentialkurve war letztere durch unregelmäßigen Verlauf gekennzeichnet und ließ viel Besseres wünschen. Ein Zusatz von Phenolphtalein erteilte den Elektroden ein beständigeres, aber ebenfalls kein bestimmtes Potential. Die Anwesenheit von Chinhydron führt zu ganz bestimmten Potentialen, aber selbstverständlich nur im sauren Bereiche.

Dieser Umstand hat uns die Veranlassung gegeben, die Anwendung der vor kurzem von I. I. Shukoff und G. P. Awsejewitsch[6]) beschriebenen Antimon-Elektroden auf die Differentialtitrationen von Säuren und Basen zu prüfen, da die Antimonelektrode ohne jeden Zusatz die Wasserstoffionenkonzentration direkt angibt. Von besonderem Interesse schien uns die Titration von CO_2-enthaltenden Flüssigkeiten zu sein.

Die Mehrzahl unserer Titrationen wurde nach der Methode von Cox in zwei Erlenmeyer-Kolben mit zwei sehr genau kalibrierten Büretten ausgeführt. Als Verbindung diente ein Röhrchen mit Agar-Agar und KCl.

Digitized by Google

Die übrigen Messungen wurden nach der von Hall, Jensen und Baecström angegebenen, etwas modifizierten Methode mit einer Bürette ausgeführt. Es hat sich ergeben, daß beide Methoden zu genau übereinstimmenden Resultaten führen.

Wenn man die Titration in einem vereinfachten Apparat mit einer Bürette ausführt, so wird man dadurch von Berechnungen nicht befreit, da es erforderlich ist, die Relation $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ zu ermitteln. Rabinowitsch und Kargin[7]) wollen deshalb in der Differentialtitration keine besonderen Vorteile anerkennen, da nämlich einfache Umrechnung der gewöhnlichen Titrationskurven, worauf auch E. Müller[8]) hinweist, dieselben Differentialtitrationskurven, wie die von Mc Innes und Cox ergibt; dies wurde von Rabinowitsch und Kargin an mehreren Beispielen gezeigt.

Wir sind wohl damit einverstanden, daß aus einer gewöhnlichen Titrationskurve eine Differentialtitrationskurve erhalten werden kann, doch glauben wir, daß die Differentialtitrationsmethode doch vorteilhaft ist, da sie nämlich die vor sich gehenden Prozesse rasch und anschaulich kennzeichnet, indem sie in manchen Fällen, wie etwa bei zahlreichen Titrationen, von mühsamen Berechnungen befreit. Es kommt noch hinzu, daß die Differentialtitration es ermöglicht, den Kurvenlauf im Laufe der Titration direkt zu verfolgen und zahlreiche Punkte in dem uns interessierenden Gebiete zu erhalten; es soll m. a. W. gesagt werden, daß es leichter ist, solche Veränderungen festzustellen, welche an einer gewöhnlichen Titrationskurve leicht übersehen werden können.

Daß die Verhältnisse tatsächlich wie geschildert liegen, erhellt daraus, daß aus den Kurven, welche Rabinowitsch und Kargin[9]) in ihrer ersten, die Anwendung der Chinhydronelektrode für elekrometrische Titrationen betreffenden Arbeit erhielten, keine zweigipfligen, den von Mc Innes ähnlichen Differentialkurven zu ermitteln sind. Die Zahl der auf die Kurve eingetragenen Punkte war nicht groß genug, obwohl die äußere Kurvenform keine Zweifel erregt. In einer weiteren, oben bereits zitierten Arbeit[7]) erhielten Rabinowitsch und Kargin eine ausführlichere Kurve, aus welcher sie den von Mc Innes ähnliche Differentialkurven auftrugen.

Auf diese Frage werden wir noch später eingehen. Unsere Messungen sind nach dem Kompensationsverfahren mit Spiegelgalvanometer und einem 1 Meter langem Platin-Iridium-Meßdraht ausgeführt worden. Die Genauigkeit der Potentialmessungen betrug $\pm$ 0,5 Millivolt. Sämtliche zur Anwendung gebrachten wässerigen Lösungen waren etwa 0,1 n, wobei der Titer sehr sorgfältig mit Indikatoren bestimmt wurde oder die Lösungen gravimetrisch bereitet wurden, falls dies die garantierte Präparatenreinheit zuließ.

Für die Alkohollösungen von Säuren und NaOH wurde gewöhnlicher 96% Alkohol angewendet. Die Konzentration der Alkohollösungen von Benzoesäure, o-Nitrobenzoesäure betrug 0,05 n, die der Oleinsäure aber war etwas kleiner. Die obenerwähnten organischen Säuren (chemisch reine Kahlbaumsche oder Mercksche Präparate) wurden ohne besondere Reinigung angewendet.

Die Alkohollösungen hatten einen bedeuteten elektrischen Widerstand, so daß die Messungen nur mit einem empfindlichen Galvanometer durchgeführt werden konnten. Es erwies sich ratsam als Verbindungsheber anstatt der mit KCl-Agar gefüllten Röhren solche mit einer gesättigten LiCl-Lösung in 96% Alkohol zu gebrauchen. Die Heberenden wurden mit Baumwolle bzw. mit Filtrierpapier verstopft. Das dabei zustande kommende Diffusionspotential kommt nicht in Betracht, falls unser Ziel in der Bestimmung des Neutralisationspunktes allein besteht.

Sämtliche unten angeführten Kurven stellen das Ergebnis nicht von vereinzelten, sondern von 2- bis 5fach angesetzten Versuchsreihen dar.

Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Titrationen läßt nichts zu wünschen übrig.

Zwei oder mehrmals wiederholte Messungen lassen vollständigen Zusammenfall der Maxima auf der Horizontalen erkennen; die Abweichungen liegen im Bereich der durch die Ablesung an den Büretten und durch das Pipettieren der Lösungen bedingten Versuchsfehler.

Was den absoluten Wert des Potentialsprungs betrifft, so treten hierin kleine Abweichungen zum Vorschein, und zwar desto mehr, je weniger die zu titrierende Flüssigkeit gepuffert ist.

Der Raumersparnis wegen führen wir nur eine vollständige Titration von HCl mit NaOH an (Tab. I.)

Tabelle I.

Differentialtitration von 24,70 cm³. NaOH 0,1018 n mit HCl 0,1014 n. Differenz ΔV = 0,1 cm³.

HCl cm³	Millivolt I	Millivolt II	Millivolt III	
0,00	3,0	4,0	3,0	Es sind für die Neutralisation von 24,70 cm³ NaOH — 24.81 cm³ HCl erforderlich. Es wurden tatsächlich folgende Mengen HCl verbraucht: I Titration — 24,80 cm³ II ... 24,81 „ III ... 24,82 „
5,05	3,6			
10,05	3,2			
15,05	3,5			
20,05	4,0			
24,05	5,0	5,2	6,4	
24,25	5,4			
24,45	13,0			
24,55		22,0	27,0	
24,63			49,0	
24,65	40,0	42,0		
24,75	208,0	166,0		
24,77			208,0	
24,81		179,0		
24,82	232,0		218,0	
24,85	222,0	168,0	141,0	
24,91	108,0	137,0	100,0	
24,95		94,0	50,0	
24,98		49,0		
25,01	34,0			
25,05		28,0	26,0	
25,11	20			
25,55	9,6	11,0	11,0	
26,05	7,0	8,0	8,0	

Digitized by Google

In der ersten Spalte sind die Mengen zugesetzten HCl in cm^3; in den zweiten, dritten und vierten aber die in drei wiederholten Titrationen ermittelten Potentialwerte angeführt.

Die erste Titration umfaßt zahlreiche Punkte der ganzen Kurvenlänge nach, während die zweite und dritte sich nur auf das in der Nähe des Neutralisationspunktes liegende Gebiet beschränken. Alle anderen Ergebnisse sind in drei zusammenfassenden Tabellen (II, III, IV), z. T. aber kurvenmäßig, wiedergegeben.

Tab. II.

Die zu titrierende Lösung und deren Volum in cm^3		Titrierflüssigkeit	Menge verbrauchter HCl in cm^3	Berechnete Menge HCl in cm^3	Maximalwert des Potentials in mV	ΔV	N der Kurve
1. $NaHCO_3$ 0,0975 n	25	HCl 0,1014 n	24,10	24,15	57	0,20	I
2. Na_2CO_3 0,0785 n	25	„	19,32	19,36	a) 24 b) 96	0,25	II
3. Mischung $NaHCO_3 + Na_2CO_3$	25	„	22,60		a) 12,5 b) 75	0,25	III
4. Mischungen NaOH mit Na_2CO_3							
1. $Na_2CO_3 \sim \frac{1}{2}$	25	„	a) 16,75 b) 22,60		a) 40 b) 102	0,30	IV
2. $Na_2CO_3 \sim \frac{1}{6}$	25	„	a) 22,00 b) 24,00		a) 84 b) 101	0,2	V
3. $Na_2CO_3 \sim \frac{1}{10}$	25	„	a) 23,55 b) 24,58		a) 70 b) 88	0,1	VI
4. Dieselbe Lösung	25	„	a) 23,55 b) 24,55		a) 112 b) 137	0,3	VII
5. NaOH 0,1024 n mit kleiner Menge CO_2	25	„	a) 24,85 b) 25,26	25,25	a) 100 b) 124	0,1	VIII
6. NaOH 0,1018 n CO_2-frei	24,70	„	24,80	24,81	232	0,1	IX
7. Ba $(OH)_2$ 0,846 n	24,70	„	24,85	24,85	310	0,1	X
8. Ca $(OH)_2$ 0,00468 n	24,70	„	1,15	1,14	184	0,1	

Tab. III.

Die zu titrierende Lösung und deren Volum in cm^3		Titrationslösung	Menge verbrauchter NaOH in cm^3	Berechnete Mengen NaOH in cm^3	Maximalwerte der Potenz in mV	ΔV	N der Kurve
1. HCl 0,1014 n	25,1	NaOH 0,1024 n mit CO_2	a) 24,90 b) 25,18	24,85	a) 65 b) 112	0,1	
2. HCl 0,1014 n	25,1	„	a) 24,90 b) 25,20	24,85	a) 114 b) 98	0,2	
3. HCl 0,1014 n	24,70	NaOH 0,1023 n CO_2-frei	24,46	24,48	250	0,12	XIII
4. Gemisch HCl 0,1014 n $+ CH_3COOH$ 0,102 n	24,70 1,00	„	a) 24,46 b) 25,47	24,48 25,48	a) 272 b) 182	0,12	XIII
5. Gemisch HCl 0,1014 n $+ NaHCO_3$ 0,1 n	24,70 0,50	„	a) 23,92 b) 24,26	23,98	a) 131 b) 162	0,12	
6. HNO_3 0,1010 n	24,70	„	24,40	24,40	236	0,1	
7. H_3PO_4 0,05935 n	24,70	„	a) 14,34 b) 28,72	14,33 28,66	a) 52 b) 44	0,25	XIV
8. H_3PO_3 0,1034 n	24.70	„	a) 12,45 b) 25,02	12,48 24,96	a) 56 b) 86	0,25	XV
9. HCl 0.1014 n	24,70	NaOH 0,1023 n, durch die ein paar CO_2-Blasen durchgeperlt wurden	a) 24,50 b) 24,75	24.48	a) 103 b) 124	0,12	

Tabelle IV.

Die zu titrierende Lösung und deren Volum		Titrationslösung	Menge verbrauchter NaOH in cm^3	Berechnete Mengen NaOH in cm^3	Maximalwert des Potentials in mV	ΔV	N der Kurve
1. Benzoesäure 0,0500 n	24,70	NaOH 0,0994	12,47	12,42	120	0,15	XVI
2. o-Nitrobenzoesäure 0,500 n	25,00	„	12,65	12,58	156	0,10	XVII
3. Pikrinsäure 0,500 n	27,70	„	12,37	12,42	188	0,12	XVIII
4. Oleinsäure 0,0496 n	24,70	„	12,26	12,33	98	0,12	XIX

Digitized by Google

In den obenstehenden Tabellen sind in der ersten Spalte die zu titrierenden Lösungen nebst deren Volumina angedeutet; in der zweiten — die Titrierlösungen, in der dritten — die gefundenen und in der vierten die aus dem bekannten Titer berechneten Volumina der letzteren; in der fünften — die Maximalwerte der zwischen zwei Sb-Elektroden gemessenen Potentiale; in der sechsten — die von vornherein hergestellte „Differenz“ ΔV, d. i. die Menge Titrierflüssigkeit in ccm., die in eines der Gefäße vor Titrationsbeginn eingebracht wurde; in der sechsten sind endlich die Kurvennummern der betreffenden Titrationen angedeutet[10]).

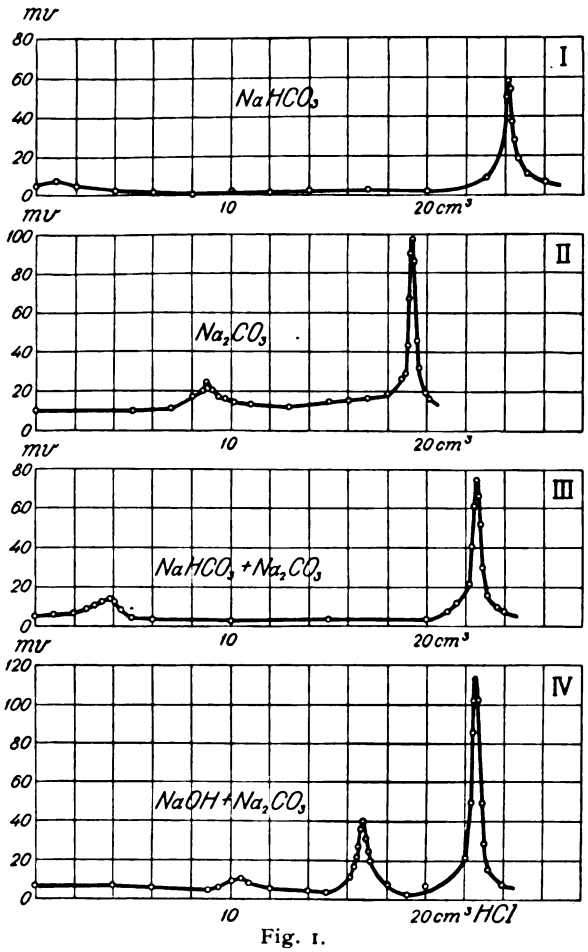


Fig. 1.

Der Raumersparnis wegen sehen wir von der Wiedergabe der mit der vereinfachten Apparatur nach Hall, Jensen und Baeckström erhaltenen Ergebnisse ab, da letztere mit den mittels Titration mit zwei Büretten erhaltenen völlig übereinstimmen.

Die Differentialtitration von $NaHCO_3$ führt, wie aus Tab. II und Kurve I (Fig. 1) ersichtlich, zu befriedigenden Resultaten.

Die Lage des Maximums, das dem Ende der Reaktion $NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$ entspricht, stimmt mit dem berechneten ziemlich gut überein.

Die Titration von Na_2CO_3 (Kurve II, Fig. 1) ergab eine zweigipflige Kurve, die im großen ganzen der von Cox ähnlich ist, wobei erstere sich von letzterer allein dadurch unterscheidet, daß das erste Potentialmaximum nicht so scharf, wie bei Cox, ausgeprägt ist. Dieser Potentialsprung bedeutet den Abschluß der Reaktion $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$, das zweite Maximum ist aber ein Analogon des bei der Titration von $NaHCO_3$ auftretenden, d. h. es bedeutet den Abschluß der Teiltitrierung dieses Salzes.

Der Umstand, daß beide Maxima von Cox wenig in ihrer Höhe verschieden sind, rührt davon her, daß die Pt-Elektroden infolge Anwesenheit von Phenophtalein und Methylorange ein kompliziertes Reduktions-Oxydations Potential erzeugen, während die Potentiale der von uns verwendeten Sb-Elektroden eindeutig durch die H-Ionenkonzentration bestimmt sind. Im Moment des Auftretens des ersten Maximums liegt ein völlig hinreichend gepuffertes System vor ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$, links vom Maximum, und $NaHCO_3 + H_2CO_3$ rechts davon), infolgedessen die von uns von vornherein hergestellte Differenz $\Delta V = 0{,}2$ cm, keinen großen Potentialsprung zu erzeugen vermag[11]). Wir möchten darauf hinweisen, daß die Lage des ersten Maximums von der Titrationsdauer abhängig ist, da dabei eine mehr oder minder große CO_2-Menge entweichen kann.

Kurve III (Fig. 1) stellt das Ergebnis der Titration des Gemisches $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ dar. Das erste, dem Teiltitrierungspunkt von Na_2CO_3 bis zu $NaHCO_3$ entsprechende Maximum ist, im Vergleich zu dem für Na_2CO_3, wie zu erwarten, links vom zweiten gelegen.

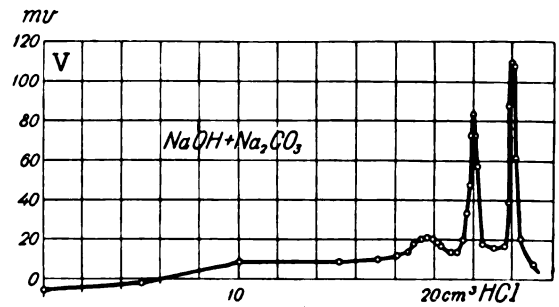


Fig. 2.

Kurven IV bis VII (Fig. 1, 2, 3, 4) geben die Titrationen von den in verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellten Mischungen von NaOH und Na_2CO_3 wieder. Diese Kurven lassen drei Maxima erkennen. Das erste, das sehr unbedeutend und unscharf ist, indem es eigentlich keinen Punkt sondern eher ein Gebiet vorstellt, scheint nicht ganz zuverlässig zu sein; doch tritt dasselbe in sämtlichen Titrationen auf und entspricht wahrscheinlich dem Teiltitrierungspunkt von NaOH[12]). Das zweite und dritte Maximum sind scharf ausgeprägt und entsprechen jenen Maximis, die bei der Na_2CO_3-Titration erhalten worden sind.

Digitized by Google

Es läßt sich leicht nachweisen, daß der Wert des Potentialsprunges in dem Maße der Verminderung der Na_2CO_3-Mengen im Vergleich mit den von NaOH, zunimmt, da die Lösung namentlich weniger gepuffert wird, und die Maxima sich einander nähern. Kurven VI und VII beziehen sich auf eine und

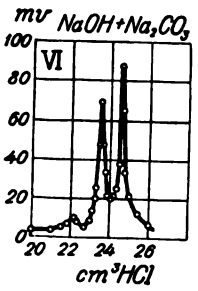


Fig. 3.

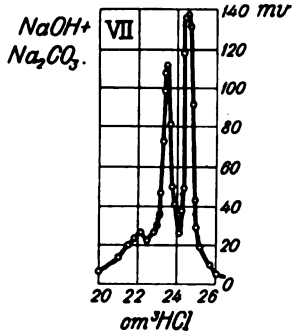


Fig. 4.

dieselbe Lösung, wobei sie sich nur durch den Wert der bei der Titration vorausgestellten Differenz ΔV unterscheiden. In der Kurve VI ist $\Delta V = 0{,}1$ cm³, in Kurve VII aber ist $\Delta V = 0{,}3$ cm³. Der Wert der in Frage kommenden Differenz beeinflußt die Höhe, nicht aber die Lage des Maximums. Es sei bemerkt, daß bei kleineren ΔV-Werten die Maxima schärfer und deutlicher zum Ausdruck gelangen, worauf Cox seinerzeit hingewiesen hat.

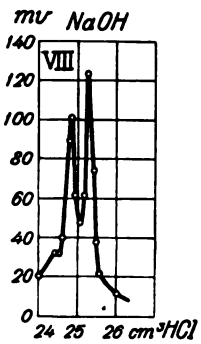


Fig. 5.

Aus obigem erklärt sich, weshalb bei der Titration von NaOH-Lösungen zuweilen zwei Maxima, anstatt des erwarteten einen auftreten.

Falls die NaOH-Lösung nicht sorgfältig genug hergestellt wurde, oder aber falls dieselbe längere Zeit gestanden hat, ohne von CO_2 äußerst gut geschützt zu werden, enthält sie immer ein gewisses Quantum CO_2. Bei der Titration einer derartigen Lösung sind Kurven zu erwarten, die den Titrationskurven von NaOH + Na_2CO_3 ähnlich sind. Ein derartiges Beispiel ist in Fig. 5, Kurve VIII wiedergegeben. Die Titrationskurve einer in üblicher Weise hergestellten und im Laboratorium etwa $^1/_2$ Jahr gestandenen NaOH-Lösung (letztere wurde vor CO_2-Aufnahme mittels einer Natronkalkröhre geschützt) ist durch zwei voneinander unweit entfernte Maxima gekennzeichnet. Das erste Maximum bedeutet den Teiltitrierungspunkt bis zu $NaHCO_3$, indem die Lage des zweiten auf den Verbrauch des gesamten Alkalivorrats der betreffenden Lösung hinweist.

Umgekehrt — die Titration von HCl mit kleine Mengen CO_2 enthaltender NaOH ergibt ganz ähnliche Resultate, wobei nur zu bemerken ist, daß in diesem Fall die Potentialeinstellung etwas langsamer vor sich geht, was wahrscheinlich vom langsamen Verlauf der Reaktionen H_2CO_3 + NaOH und $NaHCO_3$ + NaOH herrührt[18]).

Das erste Maximum entspricht hier dem Punkt der Teiltitrierung von HCl, das zweite dem von H_2CO_3.

Derartige zweigipflige Differentialkurven sind von Mc Innes[2])[3]) erhalten worden, der die Titration von HCl und CH_3COOH mit NaOH mit Pt-Elektroden in Gegenwart von Chinhydron durchführte. Dieser Autor schreibt das Auftreten des zweiten Maximums den sauren Eigenschaften des Chinhydrons zu. Rabinowitsch und Kargin[9]) neigten in ihrer ersten, die Anwendung von Chinhydron bei der elektrometrischen Titration betreffenden Arbeit zur Auffassung, daß die sauere Beschaffenheit des Chinhydrons ziemlich bedeutenden Einfluß auf die Titrationsergebnisse auszuüben vermag (etwa von pH = 6 ab). In ihrer zweiten Arbeit[7]) lehnten sie aber diese Auffassung ab, indem sie das Auftreten des zweiten Maximums in den experimentellen Kurven von Mc Innes durch den Einfluß der aus der Luft während der Titration aufgenommenen CO_2 erklären. Sie wiederholten die Versuche von Klit[14]), der Titrationen mit der Chinhydronelektrode im Stickstoffstrom ausführte. Es verschwindet dabei das zweite Maximum an der Differentialkurve, die mittels Umrechnens aus einer gewöhnlichen Titrationskurve erhalten wurde.

In unseren Versuchen entfernen wir die Kohlensäure nicht mittels Durchströmung eines indifferenten Gases, da wir zeigen wollten, daß CO_2 abtitriert zu werden vermag, und indem wir den Einfluß der-

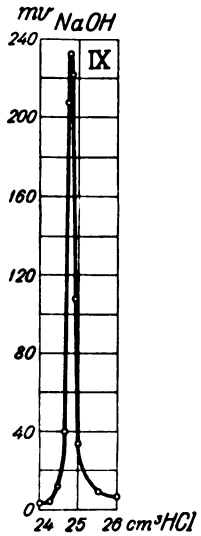


Fig. 6.

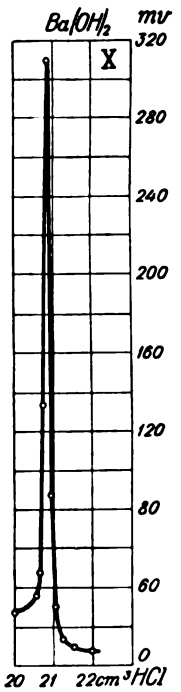


Fig. 7.

selben auf das Endergebnis der Titration aufklären wollen.

Eine sorgfältig aus gesättigter NaOH-Lösung

Digitized by Google

nach Sörensen mit sämtlichen Vorsichtsmaßregeln gegen CO_2-Aufnahme hergestellte NaOH-Lösung läßt ein einziges sehr scharf ausgeprägtes Maximum erkennen (Kurve IX, Fig. 6). Die Betrachtung dieser Kurve läßt uns aber vermuten, daß dennoch Spuren von CO_2 in dieser Lösung vorhanden sind, da im Bereich des Kurvengipfels mehrere Punkte ersichtlich sind, indem in einem so schwach gepufferten System ein einziger Punkt am Kurvengipfel natürlicherweise zu erwarten wäre. Daß die Verhältnisse in der Tat wie geschildert liegen, erhellt aus der Titrationskurve einer völlig CO_2-freier $Ba(OH)_2$-Lösung (Kurve X, Fig. 7). Um derartige Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, in den Titrationsgefäßen sowie in der zur $Ba(OH)_2$-Abmessung dienenden Pipette gewöhnliche Luft durch CO_2 freie Luft zu ersetzen. Die Kurve ist durch ein sehr scharfes Maximum (Potentialsprung = 310 m V) und durch einen einzigen Punkt am Kurvengipfel gekennzeichnet.

Um die Berechtigung unserer Auffassung endgültig zu beweisen, führten wir einerseits eine Reihe von Titrationen von HCl, zu der kleine Mengen von $NaHCO_3$ zugesetzt waren, mit CO_2-freier Natronlauge aus und andererseits titrierten wir HCl mit NaOH, durch die wir ein paar CO_2-Blasen durchperlen ließen.

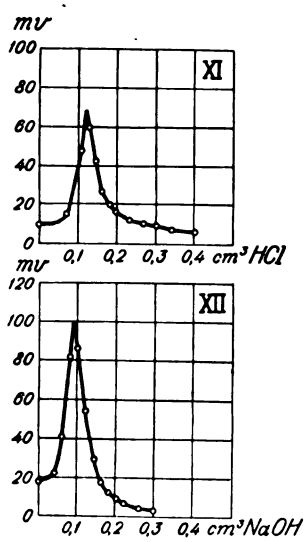


Fig. 8.

Wir erhielten nun in beiden Fällen dasselbe Resultat, und zwar zweigipflige Kurven, indem die Titration der CO_2-freier HCl- und NaOH-Anfangslösungen eingipflige Kurven ergab (s. Tab. II und III).

Es scheint sich also aus unseren Versuchen unzweideutig herauszustellen, daß das Auftreten von zweigipfligen Kurven bei der Differentialtitration von einbasischen Säuren mit Alkalien durch Kohlensäure verursacht ist. In unseren Versuchen liegt gar kein Hydrochinon vor, dem Mc Innes das zweite Maximum zuschreiben will.

Wir versuchten nun den eventuellen Einfluß des Hydrochinons auf die Titration festzustellen. Wir erhielten dabei ein ziemlich beständiges Potential, wenn wir zur HCl-Lösung reines Hydrochinon hinzufügten (die Ablesungen an der Sb-Elektrode blieben in diesem Versuch so gut wie unverändert.)

Die Differentialkurve der in Rede stehenden Mischung läßt nur ein Maximum erkennen, das dem Abtitrierungspunkt von HCl entspricht und nur eine kaum merkbare Andeutung auf ein zweites Maximum, und zwar an der Stelle, wo der Neutralisationspunkt des Hydrochinons zu erwarten wäre.

Wir wollen schließlich noch darauf hinweisen, daß das zweite, dem Abtitrierungspunkt von H_2CO_3 entsprechendes Maximum an den Differentialkurven Mc Innes sowie an den von Rabinowitsch und Kargin bedeutend kleiner als das erste ist, indem in unseren Versuchen beide so gut wie gleich groß sind. Wir glauben, daß dieser Umstand dadurch zu erklären ist, daß die von den erwähnten Forschern verwendete Chinhydronelektrode im alkalischen Gebiet niedrigere pH-Werte im Vergleich mit der Wasserstoffelektrode ergibt, indem die Ablesungen der Sb-Elektrode mit den der letzteren in allen pH-Bereichen übereinstimmen.

Das Vermögen der Chinhydron- sowie der Sb-Elektrode nicht nur die zu titrierende Säure sondern auch die aufgenommene CO_2 abzutitrieren mag als Nachteil angesehen werden, da Durchströmung von inaktivem Gas durch die Lösung erforderlich ist, um die mit der Wasserstoffelektrode übereinstimmenden Ergebnisse zu erhalten; dadurch wird aber die Messungsschnellheit vermindert.

Wir glauben aber, daß die Möglichkeit, die Kohlensäure abzutitrieren, eine überaus wertvolle ist, da dieselbe Titrationen von CO_2-enthaltenden Flüssigkeiten, wie etwa von natürlichen Gewässern, von verschiedenen biologischen Flüssigkeiten usw. ausführen oder mit anderen Worten in allen den Fällen sich anwenden läßt, wo CO_2 eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt.

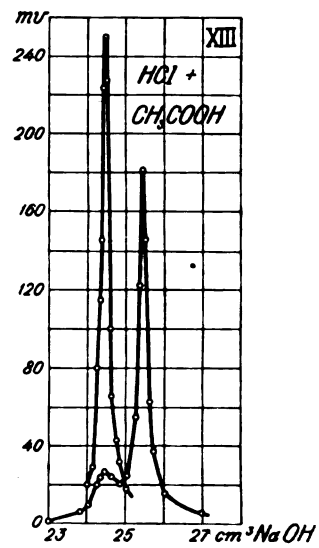


Fig. 9.

Die mittels H_2-Elektrode an derartigen Lösungen ermittelte Titrationskurve wird eine andere, die tatsächlichen Befunde nicht wiedergebende Gestalt annehmen, da die gesamte Kohlensäure durch den H_2-Strom ausgetrieben wird.

Es sei nun als Beispiel die Differentialtitration von gewöhnlichem Leitungswasser angeführt. Kurve XI (Fig. 8) gibt den Verlauf der Titration von 50 cm³ Nevawasser mit HCl graphisch wieder. Das Maximum entspricht der Abtitrierung der Bikarbonate, gibt uns, mit anderen Worten, eine Vorstellung vom Bikarbonatengehalt im Wasser. Auf Kurve XII (Fig. 8) sind die Ergebnisse der Titration derselben Wassermenge mit NaOH abgebildet. Der Potentialsprung bedeutet den Abtitrierungspunkt der im Wasser anwesenden Säuren (hauptsächlich der Kohlensäure).

Die Säuretitration mit NaOH in Gegenwart von

Digitized by Google

CO_2 stellt eigentlich den Fall der Titration einer aus zwei Säuren bestehenden Mischung vor. Es entspricht das erste Maximum dem Abtitrierungspunkt der starken Säure, das zweite aber dem der schwachen, namentlich der Kohlensäure.

Als zweites Beispiel mögen die Ergebnisse der Titration einer Mischung von HCl und CH_3COOH angeführt werden (Fig. 9. Kurve XIII).

Die linke Kurve stellt das Ergebnis der Titration von 24,70 cm³ reiner HCl. (0,1014 n) mit CO_2 freier Natronlauge (0,1023 n) dar. Es entspricht dem Äquivalenzpunkt (verbraucht wurden 24,46 cm³ NaOH) ein scharfes Maximum.

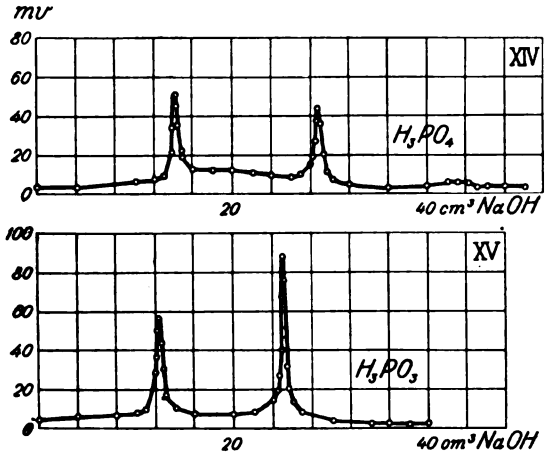


Fig. 10.

Die rechte Kurve gibt das Resultat der Titration einer Mischung von 24,70 cm³ HCl (0,1014 n) + 1,00 cm³ CH_3COOH (0,102 n) wieder. Das erste sehr unbedeutende Maximum entspricht dem Abtitrierungspunkt von HCl (es wurden 24,46 cm³. NaOH dazu verbraucht), das zweite aber dem Punkt der Abtitrierung von CH_3COOH (verbraucht wurden 25,47 cm³ NaOH).

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den aus den bekannten Titern berechneten gut überein (die Fehler übertreffen 0,02 cm³ nicht).

Der relative Wert des Potentialsprungs (die Höhe des Maximums) hängt von der Größe der Dissoziationskonstanten der im Gemisch vorliegenden Säuren ab.

Mehrwertige Säuren können ebenfalls gut abtitriert werden. Wir wollen an dieser Stelle die Resultate der Titration von H_3PO_4 und H_3PO_3 anführen (Fig. 10).

Die Phosphorsäurekurve (Kurve XIV) läßt zwei genügend scharf ausgeprägte Maxima erkennen, die den Neutralisationspunkten des ersten und des zweiten Wasserstoffatoms entsprechen; der Moment der Abtitrierung des dritten Atoms läßt sich unter diesen Umständen nicht feststellen.

Ungeachtet dessen, daß die von vornherein erzeugte Differenz $\Delta V = 0{,}25$ cm³ eine hinreichend große war, war der absolute Wert des Potentialsprung in den Äquivalenzpunkten ein unbedeutender (I—52 mV, II—44 mV). Dies rührt aber von der großen Pufferungskapazität der Phosphate her.

Wir möchten betonen, daß die Gestalt der Differentialkurve Hinweise auf den Betrag der Pufferungskapazität des betreffenden Systems zu geben vermag. Von der Erörterung dieser Frage sehen wir an dieser Stelle ab, da wir dieselbe einer weiteren Untersuchung unterwerfen wollen. Die Ergebnisse der Titration von H_3PO_3 ist deswegen interessant, weil eine Titration dieser Säure mit der H_2-Elektrode nicht gelingt, wahrscheinlich deswegen, weil an der Elektrode (Platinmohr) Reduktionsprozesse, die die Potentiale ziemlich verändern, vor sich geben.

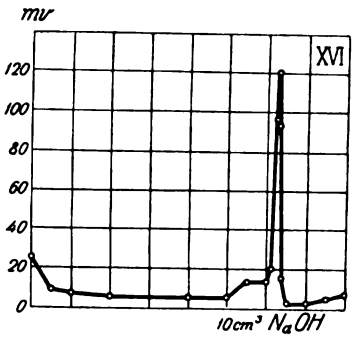


Fig. 11.

Mit der Sb-Elektrode gelingt aber diese Titration vorzüglich. Wir haben nicht nur Differentialtitrationen dieser Säure (Kurve XV), sondern auch gewöhnliche Titrationen mit einer Sb-Elektrode ausgeführt: die Potentialdifferenz wurde in letzterem Fall gegen eine gesättigte Kalomelelekrtode gemessen. Sowohl im ersteren, wie auch im letzeren Fall fielen die experimentell gefundenen und die aus den bekannten H_3PO_3- und NaOH-Titern berechneten Äquivalenzpunkte in befriedigender Weise zusammen (Tab. III).

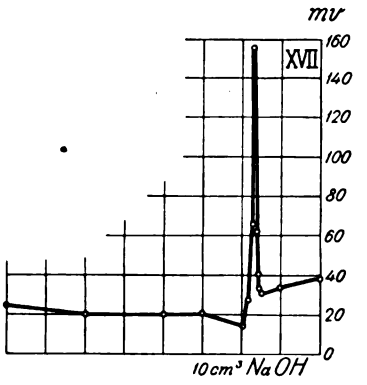


Fig. 12.

In derselben Weise führten wir Titrationen einer Reihe anderer Säuren (HNO_3, CH_3COOH u. A) mit NaOH sowie Titrationen von Basen (z. B. $Ca(OH)_2$) mit Säuren aus (s. Tab. II und III). In allen Fällen fielen die gefundenen Werte mit den Be-

Digitized by Google

rechneten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen zusammen.

Die Antimonelektroden erwiesen sich ebenfalls als gut geeignet bei der Titration von alkoholischen Lösungen. Von einer Erklärung des Verhaltens der Sb-Elektrode alkoholischen Lösungen gegenüber sehen wir an dieser Stelle[15]) ab, da diese Frage im allgemeinen eine komplizierte ist, und zwar um so mehr, als wir unsere Titrationen in 96% Alkohol ausführten. Wir beschränken uns nur auf die Wiedergabe in Tab. IV und in den Kurven XVI bis XIX (Fig. 11, 12, 13, 14) der Ergebnisse der

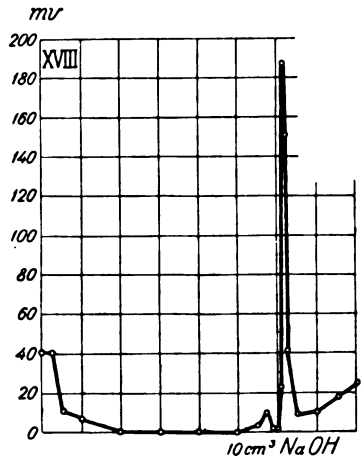


Fig. 13.

Titration von Benzoe-, o-Nitrobenzoe-, Pikrin- und Oleinsäure. Für diese Titrationen wurde alkoholische NaOH-Lösung angewendet, indem uns dieselbe Apparatur wie bei Titration der wäßrigen Lösungen diente. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß dem Äquivalenzpunkt ein sehr starker Potentialsprung entspricht.

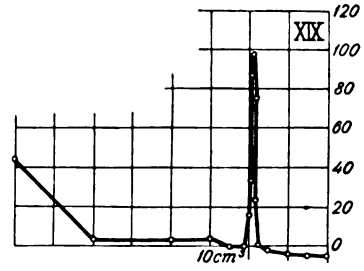


Fig. 14.

Die experimentell ermittelten und die aus dem bekannten Säure- und Basenkonzentrationen berechneten Neutralisationspunkte stimmen in genügend befriedigender Weise überein, insbesondere wenn wir berücksichtigen, daß keine Garantie der völligen Reinheit der von uns gebrauchten Säurenpräparate vorliegt.

Es scheint uns, daß die Anwendbarkeit der Antimonelektrode bei alkoholischen Lösungen sowohl in theoretiseher wie auch in praktischer Hinsicht von Interesse ist, da diese Elektrode bei der Titration von verschiedenen Harzsäuren und anderen wasserunlöslichen und angefärbten Stoffen, wo nämlich die Titration mit Indikatoren eine schwere Aufgabe ist, zur Anwendung gebracht werden kann.

Schlußfolgerungen.

1. Die Antimonelektroden haben bei der Differentialtitration von Säuren und Basen große Vorteile vor den Pt-Elektroden, weil nämlich a) zu der titrierenden Lösung kein Chinhydron, Phenolphtalein u. dgl. Stoffe zuzusetzen sind und b), weil das Potential der Sb-Elektrode durch die H-Ionen eindeutig bestimmt wird, indem es im alkalischen Gebiet zuverlässigere Resultate als Chinhydron ergibt.

2) Die Differentialmethode läßt überaus unansehnliche Veränderungen im Verlauf der Titrationskurve leicht erkennen. Es lassen sich z. B. kleine Mengen der in den NaOH-Lösungen anwesenden bzw. aus der Luft im Laufe der Titration aufgenommenen CO_2 leicht entdecken.

3) Die Antimonelektroden gestatten, Titrationskurven von CO_2 enthaltenden Lösungen aufzunehmen, ohne die Kohlensäure zu entfernen, womit die Titration von natürlichen Gewässern und anderen CO_2 enthaltenden Lösungen ermöglicht wird.

4) Die Antimonelektrode vermag bei Titrationen in alkoholischen Lösungen angewendet zu werden.

Leningrad, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Chem.-Pharm. Fak., Medizin. Institut.

Literaturverzeichnis.

[1]) Erich Müller, Ztschr. Elektrochem. **31**, 323 (1925).
[2]) Cox, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2138 (1925).
[3]) Mc Innes u. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2831 (1926).
[4]) Mc Innes, Ztschr. f. physikal. Chem. **130**, 217 (1927).
[5]) Hall, Jensen u. Baecström, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2217 (1928).
[6]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 351, (1929).
[7]) Rabinowitsch u. Kargin, Abhandl. d. Chemischen Karpow-Instituts **8**, 113 (1928).
[8]) Erich Müller, Die Elektrometrische Maßanalyse, 3. Aufl. 67 (1923).
[9]) Rabinowitsch u. Kargin, Ztschr. Elektrochem. **33**, 11 (1927).
[10]) In den Fällen, wo die Kurve zwei Maxima erkennen läßt, sind unter a) Potentialwerte sowie verbrauchte Titrierlösungen (in ccm) für das erste und unter b) dieselben für das zweite Maximum angegeben.
[11]) Vgl. Roth. Ztschr. Elektrochem. **33**, 127 (1927).
[12]) Auf den Umstand, daß das Maximum durch den Abtitrierungspunkt, von NaOH bedingt ist, weist auch seine Lage hin; dasselbe ist vom zweiten Maximum fast eben so weit wie das dritte entfernt, indem es etwaige Tendenz, sich nach links zu verschieben, erkennen läßt.
[13]) Kolthoff, Maßanalyse, 2. Teil, S. 137 (1928).
[14]) Klit, Ztschr. f. physikal. Chem. **131**, 61 (1927).
[15]) Michaelis u. Mizutani, Ztschr. physikal. Chem. **116**, 135 u. 350 (1925); **118**, 318 (1926); Treadwell u. Schwarzenbach, Helvetica Chimica Acta, XI, 386 (1928).

Eingegangen 31. Juli 1929.

Digitized by Google

BEITRAG ZUM VERHALTEN DES EISENS GEGENÜBER SALPETERSÄURE

Von *Z. C. Mutaftschiew.*

Gerade das Verhalten des Eisens gegenüber der Salpetersäure ist vielfach im Hinblick auf die Passivierungsvorgänge der Metalle untersucht worden. Über die Vorgänge, die wahrscheinlich bei der Passivierung des Eisens auftreten, ist vor kurzem eine neue Möglichkeit von Herrn Prof. Stranski und mir[1]) diskutiert worden.

Interessant wäre es, das Verhalten von Eisen-einkristallen gründlich zu untersuchen, und zwar im besonderen den Einfluß, den dabei ein magnetisches Feld ausüben kann[2]). Es ist jedoch von Bedeutung zunächst möglichst genau das Verhalten von Eisen gegenüber einer Salpetersäurelösung, die stark passivierend wirkt, und gegenüber einer solchen Lösung, die die Passivierung aufhebt, zu untersuchen, um eine Unterlage für das Weitere zu haben.

Als Ausgangsmaterial diente einerseits selbsthergestelltes reines Eisen (durch Reduktion von reinem Fe_2O_3 mit Wasserstoff), andererseits reines Eisenpulver „Kahlbaum“[3]). Die Resultate sind gut reproduzierbar bei der Auflösung in Salpetersäure der Dichte 1,42 und 1,39. Dagegen schwanken die aufgelösten Eisenmengen in Salpetersäure der Dichte 1,2 in weiteren Grenzen, da die Auflösung von der Art des Zugießens der Säure abhängt. Sie ist größer, wenn man die Säure tropfenweise, als wenn man sie schnell zugießt.

In Tab. 1 sind die Resultate der Untersuchungen aufgenommen, die einerseits mit selbstreduziertem Eisen und andererseits mit Eisenpulver „K“ angestellt sind[4]).

Tabelle 1.

0,23 g Fe; 10 cm³ HNO_3 spez. Gew. 1,2.

Zeit	Selbstreduzierte Eisen[5])		Eisenpulver „K“ in Luft		
	in H_2-at	in O_2-at (Luft)	Die Säure tropfenweise eingeführt	Die Säure rasch eingeführt	
				Rühren	o. Rühren
5 Min.	0,1740	0,1450	0,1450	0,0493	0,0087
1 Std.	0,1740	0,1490	0,1490	0,0526	0,0201
2½ „	0,1740	0,1501	0,1501	0,1254	0,1224
5 „	0,1761	0,1560	0,1560	0,1424	0,1289
10 „	0,1770	0,1680	0,1680	0,1680	0,1680
24 „	0,1800	0,1680	0,1680	0,1680	0,1680

Die Zahlen in sämtlichen senkrechten Reihen geben die totale aufgelöste Eisenmenge bis zur angegebenen Zeit. Aus dieser Tabelle sieht man ohne weiteres, daß die Auflösung in jeder senkrechten Reihe von oben nach unten zusehends zunimmt. Nach dieser Tabelle verhält sich das Eisen „K“ wie solches, das lange Zeit in Berührung mit Luft gestanden hat[1]). Hier ist zu erwähnen, daß die Auflösung des Eisens bei tropfenweise zugeführter Säure äußerst schnell verläuft, unter NO_3-Entwicklung und starker Temperaturerhöhung. Bald wird aber das Eisen passiviert und verhält sich weiter wie solches. Die Auflösung des Eisens in rasch zugegossener Säure verläuft ruhig unter Wasserstoffentwicklung. Das Auflösen hört bald auf, fängt an gewissen Stellen nach einer Zeitlang wieder an, um ebenso bald wieder aufzuhören usw.

In Tab. 2 ist hingegen das Verhalten desselben

Tabelle 2.

0,23 g Fe in 10 cm³ HNO_3[6]).

Zeit	Selbstreduzierte Eisen		Eisenpulver „K“	
			Säure spez. Gew. 1,42	
	Säure s. g. 1,39	Säure s. g. 1,42	Ruhig	Mag. Feld
10 Min.	0,00005	0,00000	0,00000	0,00000
2 Std.	0,0015	0,0014	0,0012	0,0012
5 „	0,0035	0,0035	0,0032	0,0033
10 „	0,0065	0,0050	0,0050	0,0051
15 „	0,0090	0,0093	0,0093	0,0092
24 „	0,0196	0,0160	0,0162	0,0162

Eisens gegenüber Salpetersäuren der Dichte 1,39 bzw. 1,42 gegeben, die schon ausgesprochen passivierend wirken.

Aus Tab. 2 sieht man, daß das Eisen im passiven Zustande nicht ganz indifferent gegenüber der Säure ist[3]). Die in der letzten senkrechten Reihe in Tab. 2 aufgenommenen Versuche zeigen, daß ein schwaches magnetisches Feld von ca. 140 Gauß auf die Auflösungsgeschwindigkeit überhaupt keinen Einfluß ausübt. Ganz anders verhält sich dagegen eine nicht passivierende Salpetersäure bei Anlegung eines magnetischen Feldes. Dies sieht man aus Tab. 3.

Der Einfluß des magnetischen Feldes auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Salpetersäure ist zuerst von Nichols[4]) angegeben und

[1]) J. N. Stranski und Z. C. Mutaftschiew, Ztschr. Elektrochem. **35**, 393 (1929).

[2]) Solche Versuche werden auf Vorschlag von Herrn Prof. Stranski demnächst von mir unternommen.

[3]) Das selbsthergestellte Eisen, sowie auch das Eisenpulver „Kahlbaum“ (später mit „K“ bezeichnet) waren grau bis schwarz. Alle Versuche wurden mit derselben Menge Eisen und Salpetersäure ausgeführt (und zwar 0,23 g Eisen und 10 cm³ HNO_3) und die aufgelöste Eisenmenge colorimetrisch nach V. Samter, Analytische Schnellmethoden S. 70, Halle 1923, untersucht.

[4]) Die angegebenen Zahlen sind mittlere Werte aus mindestens sechs von der gleichen Art ausgeführten Versuche.

[5]) Die Säure ist tropfenweise eingeführt.

[6]) Noch verfeinerte Ergebnisse, jedoch mit ganz dünn verteiltem Eisen sind von H. Freundlich, G. Patschke und H. Zocher, Ztschr. physikal. Chem. **128**, 321 (1927), veröffentlicht.

[2]) Die Art des Eingießens der Säure ist hier ohne Bedeutung.

[3]) Es sei noch ausdrücklich erwähnt, daß ein Rühren überhaupt keinen Einfluß ausübt.

[4]) E. L. Nichols, Sill. Journ. **31**, 279 (1886); E. L. Nichols und W. S. Franklin, Sill. Journ. **34**, 419 (1887).

Digitized by Google

Tabelle 3.

0,23 g Fe; 10 cm³ HNO_3 spez. Gew. 1,2.

Zeit	Eisenpulver „K"	
	ohne mag. Feld	im mag. Feld
5 Min.	0,0434	0,1740
30 „	0,0548	0,1740
1 Std.	0,0562	0,1740
3½ „	0,0890	0,1760
6 „	0,1184	0,1760
	in mag. Feld gelegt	—
6²⁰ „	0,1798	—
21 „	0,1798	0,1798

weitgehend untersucht worden[1]). Von den Ergebnissen, die Berndt[2]) über das Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure angibt, kann man schließen, daß die Reaktion im magnetischen Felde rund zehnmal schneller vonstatten geht, als außerhalb desselben. Dabei betont er, daß die Reaktion im magnetischen Feld ruhiger vonstatten geht. Der Einfluß des magnetischen Feldes besteht nur darin, daß es den Beginn der Reaktion beschleunigt. Versuche mit Salpetersäure von der Dichte 1,2 im magnetischen Felde zeigten eine explosionsartige Auflösung. Hier sei noch erwähnt, daß man dieses sehr gut als Demonstrationsversuch verwenden kann. Nimmt man nämlich reines Eisenpulver „K" und übergießt es mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, so geht die Reaktion ziemlich langsam vonstatten (wenigstens wenn man die Säure nicht zu langsam ins Reagensglas gießt). Stellt man das Reagensglas in ein magnetisches Feld (ca. 140 Gauß), so geht die Reaktion fast explosiv vonstatten, und geht wieder schnell zurück, wenn man es wieder aus dem magnetischen Feld entfernt. Inwieweit die Verhinderung der Konvektionsströme durch die im magnetischen Felde aufgerichteten Eisenfeilspäne dabei mitwirkt, läßt sich zur Zeit schwer beurteilen.

In einer Arbeit über den passiven Zustand von Eisen und Stahl teilt Andrews[1]) Ergebnisse mit, die sich dahin zusammenfassen lassen, daß bei höheren Temperaturen, nämlich bei 80 bis 90° C, der passive Zustand im magnetischen Feld aufgehoben wird und daß die Reaktion zwischen Eisen und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 fast explosiv verläuft. Von mir angestellte Versuche konnten dies jedoch nicht bestätigen. Vielmehr wurde ganz einwandfrei festgestellt, daß bei höherer Temperatur als 60° die Auflösung des Eisens in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 im magnetischen Felde verlangsamt wird[2]).

Sofia, 2. Chemisches Institut (Physikalisch-chemische Abteilung) der Universität. 1. August 1929.

[1]) Vgl. auch G. Berndt, Physikal. Ztschr. **15**, 512 (1908).

[2]) G. Berndt, l. c.

[1]) Th. Andrews, Proc. Roy. Soc. **48**, 116 (1890); **49**, 120 (1891).

[2]) Die Stärke des magnetischen Feldes war ca. 140 Gauß.

(Eingegangen 9. August 1929.)

ÜBER DIE KONZENTRATIONSVERSCHIEBUNGEN IN VERDÜNNTEN ALKALI- UND ERDALKALIAMALGAMEN USW!

BEMERKUNG ZUR ARBEIT VON LE BLANC UND JÄCKH.

Ztschr. Elektrochem. **35**, 395 (1929).

Von *Franz Skaupy*, Berlin.

Auf Seite 396 obiger Arbeit heißt es: „Die Forscher (G. N. Lewis, Adams und Lanman) gaben für diese Konzentrationsverschiebungen eine von den Skaupyschen Vorstellungen ganz unabhängige Erklärung, die viel Bestechendes für sich hatte... und schlossen, daß der mit dem Strom auftretende Materialtransport von der Verschiedenheit des Widerstandes herrührte, den die Quecksilberatome bzw. die Quecksilber-Natrium- oder die Quecksilber-Kalium-Komplexe dem Elektronenstrom entgegensetzen." Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß auch die den amerikanischen Autoren zugeschriebene Erklärung von mir stammt und sich auf Seite 159 und 161 meiner Abhandlung von 1914 über „Die Elektrizitätsleitung in Metallen" (Verh. d. Deutschen Physikalischen Gesellschaft XVI. Jahrgang.) findet. Neu in der Darstellung der Amerikaner ist bloß die Anwendung meiner Erklärungsweise auf das verschiedene Verhalten der verschiedenen Amalgame.

Ich lege auf diese Feststellung Wert, da meiner Ansicht nach meine Abhandlung, insbesondere die positive Deutung der Kinskyschen Versuche die Amerikaner zu ihrer Arbeit angeregt hat, was ich aus der übereinstimmenden Erklärungsweise und aus der Wahl gerade der Alkaliamalgame für ihre Versuche schließe. Warum sie auf meine Arbeit nicht Bezug genommen haben, entzieht sich meiner Kenntnis. Ihre Arbeit hat dann wieder eine Grundlage für Kremanns bekannte Untersuchungen gegeben (Kremann, Die Elektrolyse geschmolzener Legierungen, Stuttgart 1926), die eine weitgehende Klärung des lange erfolglos bearbeiteten Gebietes brachten.

Das verschiedene Verhalten der verschiedenen Alkalimetalle bzw. Erdalkalimetalle in den Amalgamen läßt sich übrigens im Sinne meiner Auffassung, daß verschieden große gelöste Komplexe durch die Elektronenreibung in verschiedener Menge zur Anode geführt werden, mit der inneren Reibung

Digitized by Google

der Amalgame in Beziehung setzen, die gerade bei denjenigen Alkali-, bzw. Erdalkaliamalgamen besonders groß ist, welche eine starke Wanderung zur Anode zeigen. (Vgl. Fenninger Diss. Freiburg 1914.) Diese verschiedenen inneren Reibungen habe ich s. Zt. (Ztschr. Elektrochem. 1922, 23, Spalte 2, Zeile 27 ff) auf verschieden große gelöste Komplexe zurückgeführt. Übrigens ist diese Erklärung in gewissem Sinne mit der der Amerikaner identisch, welche den verschiedenen Grad der Anodenwanderung mit der Leitfähigkeitserhöhung des Quecksilbers durch den gelösten Stoff in Zusammenhang bringen. Denn nach einer von mir 1916 aufgestellten Theorie (Verh. der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1916 S. 252) ist die Leitfähigkeitserhöhung des Quecksilbers um so größer, je weniger die innere Reibung des Quecksilbers durch das gelöste Metall erhöht wird.

Es sei noch bemerkt, daß die später von mir entwickelte sog. Verdrängungstheorie nicht ein Abgehen von früheren Erklärungen bedeutet. Es sind bei der Entmischung offenbar eine Anzahl verschiedener Vorgänge maßgebend, und es wird der Zukunft vorbehalten sein, zu zeigen, in welchen Fällen der eine oder andere Vorgang die Hauptrolle spielt.

Herr Geheimrat Le Blanc war so liebenswürdig, mir mitzuteilen, daß er sich der im ersten Absatz dieser Mitteilungen geäußerten Auffassung angeschlossen hat.

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. anorg. allg. Chem. 182 (1929), Nr. 4, S. 353. Tammann und Tofaute: Der Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen von Säurelösungen.

183, 1/2, S. 1. Tammann und Rohmann: Der Druckeinfluß auf das elektrische Leitvermögen von Salzlösungen.

S. 30. Larsson: Zur elektrolytischen Dissoziation der zweibasischen Säuren. V. Die Dissoziationskonstanten der drei Monooxybenzoesäuren.

S. 77. Kargin: Über die elektrolytische Dissoziationskonstante von Wasserstoffsuperoxyd.

S. 81. Lorenz und Velde: Messung der EMK einiger Bildungsketten geschmolzener Salze.

Ztschr. physik. Chemie A 143 (1929), Nr. 1, S. 21. Rabinowitsch und Kargin: Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. VI. Anwendung der Glaselektrode bei der potentiometrischen Verfolgung des Koagulationsprozesses. [Die Habersche Glaselektrode.]

S. 62. Güntherschulze: Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums.

Nr. 2, S. 119. Holluta und Peter: Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Kaliumchlorat durch starke Elektrolyte. [Verwendung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und zur Abschätzung der mittleren Ionendurchmesser.]

Nr. 3/4, S. 191. Thomas und Marum: Leitfähigkeitsmessungen an hochverdünnten alkoholischen Lösungen.

S. 287. Brodsky und Trachtenberg: Untersuchungen über die Chinhydronelektroden.

S. 301. Brönsted: Über Acidität und Ionenpotentiale.

Ztschr. f. Physik 57 (1929), Nr. 3/4, S. 173. Goldhammer: Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen.

Nr. 7/8, S. 545. Bloch: Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. [Quantentheoretische Ableitung.]

Metallwirtschaft 8 (1929), Nr. 33, S. 795. Nordheim: Probleme der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.

Monatshefte 52 (1929), Nr. 4, S. 289. W. J. Müller und Konopicky: Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. VI. Über die Passivierung des Chroms bei niedrigen Stromdichten. (Nr. V, vgl. Zeitschriftenschau in Heft 8.)

Seifensieder-Ztg. 56 (1929), Nr. 39, S. 345. Lederer und Hartleb: Beiträge zur physikalischen Chemie der Fettsäuren. III. [Leitfähigkeit.]

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), Nr. 5, S. 745. Simms: Wirkung von Salzen auf schwache Elektrolyte. III. Gegenseitige Einwirkung gewisser schwacher Elektrolyte.

Nr. 9, S. 1374. Ort und France: Membran-Potentiale.

Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), Nr. 9, S. 2597. Lucasse: Aktivitätskoeffizienten von Cadmiumchlorid und -Bromid.

S. 2605. Lucasse: Überführungszahlen von Cadmiumchlorid und -Bromid.

S. 2622. La Mer und Cook: Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten. III. Das Prinzip der spezifischen Einwirkung in Gemischen von Elektrolyten mit hoher Valenz.

S. 2632. La Mer und Goldman: Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten. IV. Löslichkeit von Lanthan- und Thallium-Jodat in wäßrigen Salzlösungen und das Prinzip der spezifischen Einwirkung.

S. 2671. Mac Innes, Cowperthwaite und Shedlovsky: Leitfähigkeit und Überführungszahl des Chloridions in Gemischen von Natrium- und Kalium-Chlorid.

S. 2718. Valby und Lucas: Ionisationskonstante von p-Cyanbenzoesäure.

Philos. Magazine 8 (1929), Nr. 50, S. 273. Ste-

Digitized by Google

phens: Hall-Effekt, elektrische Leitfähigkeit und Thermo-EMK von Cu-Sn-Legierungen.

S. 289. Barlow: Eine neue Auffassung vom Mechanismus der metallischen Leitfähigkeit.

S. 320. Buckley und Hartley: Vorläufige Bestimmungen von Standard-Elektroden-Potentialen in Methanol.

Transact. Faraday Soc. 25 (1929), Nr. 9, S. 525. Lloyd: Überspannung (Overpotential) von Wismut in Säurelösungen.

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 4. McClure mit Lowy: Elektrochemische Darstellung von Phenylhydrazin.

Nr. 5. Smith und Breckenridge: Kathodenpotentiale und Wirksamkeit von Kupferelektroden in Kupfercyanid-Natriumcyanid-Lösungen.

Nr. 16. Sederholm und Benedicks: Untersuchungen über die Überspannung bei Metallen.

Nr. 21. Streight und Hallonquist: Kathodisches Halogen; die Elektrolyse von Halogenyl-Amino-Verbindungen.

Nr. 22. Gardiner und Hulett: Oxydation des Depolarisators bei der Herstellung von Standard-Elementen.

Nr. 23. Gardiner und Hulett: Hydrolyse von Merkurosulfat durch Cadmiumsulfat-Lösung im Weston-Normal-Element.

Nr. 24. Haggerty: Die elektrolytische Reduktion von Aceton an einer Quecksilber-Kathode.

Nr. 25. Fichter: Neue Stütze für die Peroxyd-Theorie der Kolbeschen Elektrosynthese.

Nr. 27. McCulloch: Unlösliche Sulfate und Passivität.

Nr. 29. Bradt und Brown: Elektrolytische Darstellung von 2-4-Diaminophenol.

Nr. 32. Edwards und Taylor: Lösungspotentiale von Al-Legierungen im Hinblick auf die Korrosion.

Nr. 35. Summers und Gardiner: Kristallisiertes Mercurosulfat und das Weston-Normal-Element. [Verwendung als Depolarisator.]

Nr. 36. Mitchell: Die elektrochemische Oxydation von Toluol.

Journ. Chem. Soc. 1929, August-Nr., S. 1691. Gane und Ingold: Elektrometrische Titrationskurven zweibasischer Säuren. Teil III. Substituierte Malonsäuren.

Journ. Chim. Phys. 26 (1929), Nr. 5, S. 237. Marie und Lejeune: Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation verschiedener organischer Substanzen.

Communic. from the Phys. Labor of Leiden 1929, Nr. 191, S. 11. Tuyn: Messungen über die Störung der Supraleitfähigkeit von Thallium durch magnetische Felder.

Rec. Trav. Chim. 48 (1929), Nr. 9, S. 944. Aten und Zieren: Die Vergiftung der Wasserstoffelektrode. [Einfluß des Sauerstoffs auf die Potentiale.]

Collect. Czechosl. Chemical Communications, Juli-Heft 1929. J. Pines: Polarographische Studien mit der Quecksilbertropfenfall-Kathode. III. Die Abscheidung von Cadmium aus Cyanidlösungen. (Vgl. Zeitschriftenschau, August-Nr.) (Ref. in Bull. Amer. Electrochem. Soc. 1929, September-Nr., sowie in Chem. News **139** (1929) Nr. 3624, S. 196).

Compt. rend. 189 (1929), Nr. 1, S. 35. Costeanu: Über Elemente mit geschmolzenem Elektrolyt. Das Element: Kupferoxyd–geschmolzenes Ätznatron–Zink.

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 73, S. 709. Carl: Einiges über die elektrolytische Kupfergewinnung mit unlöslichen Anoden.

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 17, S. 426. Röntgen: Untersuchungen über den Einfluß von Stromdichte und Temperatur auf die Zinkelektrolyse.

Korrosion und Metallschutz 5 (1929), Nr. 8, S. 169. Tödt: Der Einfluß der Depolarisation auf die Rostgeschwindigkeit und ihre praktische Nutzanwendung.

S. 176. Hopfelt: Untersuchungen an Kadmiumüberzügen.

Metallbörse 19 (1929), Nr. 71, S. 1967. Voss und Snelling: Vernickelungsfehler, ihre Ursachen und Behebung. (Schluß in Nr. 73.)

Metallwirtsch. 8 (1929), Nr. 37, S. 903. (Ohne Verfasser.) Der Stand des Elektrolysenproblems in der Zinkindustrie.

Transact. Farad. Soc. 25 (1929), Nr. 100, S. 496. Wilson: Über die Korona an Al-Leitern, wie sie durch Korrosion infolge der Einwirkung der Atmosphäre bewirkt wird.

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 18. Dobson und Barnes: Sauerstoff und Wasserstoff in der Industrie. [Elektrolyt-Sauerstoff und -Wasserstoff.]

Nr. 26. Piersol: Wirkung der Stromdichte auf die Härte von elektrolytisch niedergeschlagenem Chrom.

Nr. 28. Blum und Bekkedahl: p_H-Messung in Vernickelungslösungen.

Nr. 30. Alter und Mathers: Versuche über Verchromen.

Nr. 31. Kern und Rowen: Elektroden-Potentiale von Kupferanoden und -Kathoden. [Für Verkupferungen, Kupferraffination.]

Nr. 20. Gillett: Möglichkeit der Verwendung von Beryllium im Flugzeugbau.

Nr. 33. Bossert: Aluminium und seine Legierungen in der Luftschiffahrt.

Digitized by Google

Nr. 34. Harvey: Magnesium und seine Legierungen in der Luftschiffahrt.

Nr. 37. Clark: Zur Erhaltung der Muscle Shoals-Fabrik. [Vorschlag der Erzeugung von Elektrolytwasserstoff mit Überschußenergie.]

Umschau 33 (1929), Nr. 36, S. 714. Birett: Verchromung.

Nr. 37, S. 733. Schnurmann: Druckelektrolyse. [Ref. über Arbeiten von Hausmeister, Noeggerath usw.]

Journ. four électr. 38 (1929), Nr. 9, S. 299. Decary: Fabrikation Al-haltiger Schleifmittel im elektrischen Ofen.

Metal Industry (New York) **1929**, August-Nr. Dubpernell: Bericht über die Möglichkeit der Vergiftung durch mit Cadmium überzogene Gegenstände. (Ref. in Bull. Amer. Elektrochem. Soc. September-Nr. 1929.)

Pierce: Das Überziehen mit Cadmium. Die Bedeutung des Verfahrens für die Korrosionsbeständigkeit. (Ref. in Bull. Amer. Elektrochem. Soc. September-Nr. 1929.)

B. Analytische Elektrochemie.

Chem. Fabrik 1929, Nr. 36, S. 404. Linde: Ein neuer Apparat zur potentiometrischen Titration. (Ref. nach Svensk Kem. Tidskr. **39**, 11, 285.)

Nr. 38, S. 423. Neue vereinfachte Elektrodenanordnungen nach Dr. Tödt zur elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration.

Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48 (1929), Nr. 9, S. 944. Aten und Zieren: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Amer. Electrochem. Soc. Sonderdrucke von Vorträgen für die 56. Hauptversammlung in Pittsburgh, September 1929.

Nr. 2. Strock und Lukens: Verwendung von Tantal als Kathode für das elektrolytische Fällen von Kupfer. [Für elektro-analytische Bestimmungen.]

Collection of Czechoslovak Chemic. Communications 1929, Juli-Nr. Jilek und Lucas: Über die Trennung von Wismuth durch Schnellelektrolyse in saurer Lösung. (Ref. in Bull. Am. Elektrochem. Soc. 1929, September-Nr.)

Ber. Ohara Inst. landwirtschaftl. Forsch. 4, S. 19. Itano: Ein tragbarer p_H-Apparat mit Mikroelektrode und gesättigter Calomelelektrode. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, Nr. 12, S. 1565.) Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. anorg. u. allg. Chemie 182 (1929), S. 382. M. Bobtelsky und D. Kaplan: Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Jod mit Na-Formiat in Gegenwart von konzentrierten Elektrolyten.

Ztschr. physikal. Chem. A 143 (1929), S. 265. A. Magnus und H. Giebenhain: Calorimetrische Bestimmung von Adsorptionswärmen.

S. 397. E. H. Riesenfeld und E. Wassmuth: Der Einfluß indifferenter Gase auf den thermischen Ozonzerfall.

Ztschr. physikal. Chemie B 2 (1929), S. 207. H. Kallmann und F. London: Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen. (Ein Beitrag zum Problem der anomal großen Wirkungsquerschnitte). Ref. in Ztrbl. 1929 I, S. 2507).

B 5 (1929), S. 199. H. J. Schumacher und C. Wagner: Über den Mechanismus der photochemischen Zersetzung von Chlormonoxyd sowie der chlorsensibilisierten Ozonzersetzung. (Bildung von ClO als Zwischenverbindung.)

S. 209. M. Bodenstein, E. Padelt und H. J. Schumacher: Die thermische Reaktion zwischen Cl_2 und Ozon. (Thermische Zersetzung von Ozon, durch Cl_2 katalysiert, bei 35—50°.)

S. 233. M. Bodenstein und H. J. Schumacher: Der Mechanismus der Bildung von Chlorhexoxyd.

Naturw. 17 (1929), S. 674. F. Haber, P. Goldfinger und L. Farkas: Über die Zündung des Knallgases. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1781.)

S. 727. P. Harteck und U. Kopsch: Einwirkung von O_3-Atomen auf Kohlenwasserstoffe.

Annalen 473 (1929), S. 289. H. Wieland und W. Franke: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. 17. Über das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten von molekularem O_2 und Hydroperoxyd. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1762.)

Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin 1928, S. 499. F. Haber und H. D. v. Schweinitz: Über Zündung des Knallgases durch H-Atome. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1781).

1929, S. 162. F. Haber, N. Sasaki und K. Quasebarth: Über die Rolle der Elektrizitätsträger bei der Explosion brennbarer Gase. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1781).

Journ. Physical Chemistry 33 (1929), S. 1415. N. C. Jones: Die Aktivierung von Halogenen und CO.

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 2608. K. F. Herzfeld: Die Adsorptionswärme von Gasen an festen Körpern.

S. 2697. A. B. F. Duncan: Die Zersetzung von Thalliumoxyd.

S. 2706. W. W. Heckert und E. Mach: Die thermische Zersetzung von gasförmigen Äthylenoxyd.

Proc. Roy. Soc. A 125 (1929), S. 330. G. A. Scott: Die Isothermen von Wassserstoff und Kohlenoxyd und Mischungen von beiden.

Digitized by Google

Proceed. National Acad. of Sciences 15 (1929), S. 445. W. D. Bancroft und R. P. Allen: Photochemische Temperaturkoeffizienten. (Zersetzung von Acetaldehyd 80—340°.) (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1509.)

Nature 124 (1929), S. 482. F. J. Wilkins und A. F. H. Ward: Die Frenkelsche Adsorptionsisotherme. (Berichtigung.)

Journ. Chim. Phys. 26 (1929), S. 250. De Brouckère: Adsorption von Elektrolyten an Kristalloberflächen II.

Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1711. R. W. Lunt und L. S. Mumford: Die Zersetzung von Kohlenmonoxyd in der stillen elektrischen Entladung.

Journ. Franklin Inst. 208 (1929), S. 371. L. B. Loeb und L. C. Marshall: Die Theorie der Rekombination von Gasionen.

Chem. News 139 (1929), S. 61. Sameshima: Sorption von Gasen durch poröse Materialien.

Journ. Russ. phys. chem. Ges. 61 (1929), S. 587. M. Dupinin: Über Kohle als Adsorbens. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1635.)

Anales Soc. Esp. Fis. quim. 26 (1928), S. 365. H. Damianovich: Untersuchungen über die Reaktionslosigkeit der Edelgase.

I. Einwirkung von Helium auf Platin. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1388.)

Bull. Inst. physical chem. Res. Tokyo 2 (1929), S. 43, K. Honda und K. Otsuka: Der Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe auf das Funkenpotential kleiner röhrenförmiger Elektroden. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1384.)

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. A 143 (1929), S. 81. E. Wiegel: Über den Mechanismus des katalytischen Zerfalls von H_2O_2 an kolloidem Silber.

Ztschr. physikal. Chem. B 5 (1929), S. 131. H. Dohse und W. Kälberer: Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. [Kinetik des Isopropyl-Alkoholzerfalles an Bauxit.]

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), S. 830. G. M. Schwab und H. Staufer: Hydroperoxydzerfall an Kristallen. (Vortrag auf der Tagung der südwest-deutschen Chemiedozenten in Freiburg, April 1929.)

Deutsche Forschung 1928, S. 31. R. Schenck: Die Eigenschaften der Mischkristallkatalysatoren (Metalle) und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten. [Wirkungsweise der Mischkatalysatoren bei Bildung von Wassergas.] (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1503.)

Journ. Amer. chem. Soc. 51 (1929), S. 2430. P. E. Weston und H. Adkins: Die Reduktionen von Allylalkohol über Al_2O_3- und ZnO-Katalysatoren.

Proc. Roy Soc. A 125 (1929), S. 277. H. N. Thompson und C. N. Hinshelwood: Kinetik der Oxydation von Äthylen.

S. 294. R. H. Dalton und C. N. Hinshelwood: Die Oxydation von Phosphin bei niedrigen Drucken.

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Berichte 62 (1929), S. 1935. Paal und Schiedewitz: Über das verschiedene Verhalten der α- und β-Chlorbuttersäure bei der katalytischen Hydrierung.

Naturw. 17 (1929), S. 740. G. Bandte: Der Krackprozess als Hilfsquelle für die Gewinnung von Motorbetriebsstoffen.

Brennst.-Chem. 10 (1929), S. 383. F. Fischer, K. Peters und H. Koch: Über die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Acetylen. II. Katalytische Hydrierung und Kondensation des Acetylens.

Proc. Int. Conf. Bitum. Coal II (1928), S. 223. J. Delorme: Die Verfahren von Claude zur Trennung von Gasgemischen durch Verflüssigung und die Synthese von NH_3.

Ind. engin. Chem. 20 (1929), S. 627. A. O. Jäger: Ein neuer Schwefelsäurekontakt-Prozess. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1447).

Industr. Chemist 1929, S. 370. Selden-Comp.: Das Selden-Kontaktverfahren zur Schwefelsäuregewinnung.

Chimie et Industrie 22 (1929), S. 19. M. Jacqué und L. Jacqué: Die aktive Katalysatorkohle. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1840.)

Journ. russ. chem. Ind. 6 (1929), S. 18. A. Jaeger: Neue katalytische Methoden zur Ausnutzung von Rohprodukten des Steinkohlenteers. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1756.)

Bull. Inst. Pin. 1929, Sonder-Nr. 101. G. Dupont und J. Crouzet: Über die Oxydation der Pinene in Gegenwart von Katalysatoren. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1792.) Fra.

BÜCHERSCHAU.

Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. Verlag Leopold Voss, Leipzig. 1929. Brosch. 60.— M., geb. 63.— M.

Das großangelegte Werk gibt eine vollständige Darstellung der physikalischen Chemie der Silikate. Es lehnt sich an das preisgekrönte Buch des Verfassers über die Feldspatvertreter an und ist gleichzeitig in bezug auf die Silikate eine Fortsetzung des Buches von H. E. Boeke über die physikalisch-chemischen Grundlagen der Petrographie. Von Boeke, der bald nach dem Kriege aus dem Leben schied, zu früh für die Wissenschaft, der er noch manches hätte geben können, hat der Verfasser, wie er im Vorwort erwähnt, die stärksten wissenschaftlichen Anregungen erfahren. Auch der Referent denkt noch gerne an die gemeinsame Zeit in Hannover, wo Boeke, damals noch Assistent bei Prof. Rinne, vor fast einem Vierteljahrhundert seine erste Vorlesung über Phasenlehre mit anhörte.

Einen auch nur einigermaßen vollständigen Überblick über das umfangreiche, mit eingehender Kenntnis aller Arbeiten über Silikate geschriebene, ausgezeichnete Werk zu geben, erscheint in einem kurzen Referat unmöglich. Nur einiges kann hervorgehoben werden. In

Digitized by Google

einer Einleitung wird das Wesen des Siliciums und die Rolle im Aufbau unseres Planeten behandelt. Es schließen sich sechs Hauptteile an, von dem der erste die Zustände der Silikate behandelt. Eingehend wird der kristallisierte schmelzflüssige, glasige und kolloidale Zustand allgemein und in Beziehung zu den Silikaten auseinandergesetzt. Ein zweiter, kürzerer Hauptteil behandelt die Thermochemie der Silikaten. Im dritten Hauptteil alsdann werden die Grundlinien der Gleichgewichtslehre behandelt, wobei Verdampfungserscheinungen nicht berücksichtigt werden. In verschiedenen Kapiteln werden Einstoff-, Zweistoff-, Dreistoff- sowie Vier- und Mehrstoffsysteme in klarer Weise behandelt. In einem Anhang werden die Hilfsmittel für Untersuchungen bei hoher Temperatur, die elektrischen Öfen und die Temperaturmessung behandelt, wobei die neuesten Verbesserungen berücksichtigt sind. Das Kapitel über Dreistoffsysteme enthält einige kleinere Ungenauigkeiten: in den Figuren 212, 213 sind Kurven (EG) gezogen, die nur zum Teil Kristallisationsbahnen, zum Teil Umwandlungskurven sein sollen, was nicht der Fall ist. Derartige Übergänge finden nur statt, wenn, wie in Figur 214 richtig angegeben ist, Tangenten gezogen werden können. In Figur 230 ist nicht ganz richtig angegeben, wie bei ternären Systemen und bei einer Mischungslücke in nur einem der binären Grenzsysteme der Übergang zur vollständigen Mischbarkeit sich vollzieht. Das Dreiphasendreieck f. f. fl. schrumpft nicht zu einem Punkt, sondern zu einer Geraden f. fl. zusammen.

Der vierte Hauptteil behandelt die speziellen Silikatsysteme. Zunächst das System SiO_2, dann die binären Silikatsysteme, die schönen Untersuchungen der ternären Silikatsysteme und Mehrstoffsysteme. Bei den binären Systemen sind Gleichgewichte aus Silikaten und Sulfiden wohl absichtlich nicht erwähnt. Im fünften Hauptteil sind die Gleichgewichte der Silikate mit flüssigen Stoffen behandelt, besonders die wichtige hydrothermale Synthese.

Im sechsten Hauptteil endlich werden die technischen Silikatsysteme, die Gläser und Schlacken, keramische Massen, Zement und Mörtel behandelt. Hier zeigt sich, wie vieles noch nicht vollständig erklärt ist. Bei Erörterung der Konstitution des Zementklinkers geht der Verfasser auch auf die Verbindung $8\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ und den Streit über dieselbe ein. Referent, der hier Partei ist, möchte hierzu nur erwähnen, daß die konstruierten Konstitutionsformeln für die Verbindung (Jäneckeit) und Dikalciumsilikat nicht deren Gleichartigkeit beweisen sollen, sondern nur eine mögliche Erklärung geben für ihre durch die Gleichheit der Röntgenaufnahmen bewiesene Gleichartigkeit.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Buch von Eitel ein mit ausgezeichneter Sachkenntnis geschriebenes, höchst wertvolles Werk über die physikalische Chemie der Silikate darstellt, dessen Studium für Forscher und Praktiker von großer Bedeutung ist. Besonders wertvoll sind die vielen Figuren und Literaturangaben. Möge auch das unter Prof. Eitel stehende neue Dahlemer Institut für Silikatforschung die Früchte bringen, die man sich erhofft. Jänecke.

Kunstseide. Von Dr. **O. Faust.** 2. und 3. Aufl. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1928. Geh. 7,50 M., geb. 9,— M.

Die im März 1927 erschienene 1. Auflage war rasch vergriffen, und so hat der Verfasser eine neue, erweiterte Auflage geschaffen, die die Literatur bis Anfang 1928 berücksichtigt, 167 Seiten stark ist und 71 Abbildungen enthält. Von 4 bis 5 Büchern über Kunstseide, die in den letzten Jahren erschienen sind, ist das von Faust entschieden eins der besten, weil es sehr lebendig geschrieben ist, und weil es der wissenschaftlichen Seite des Kunstseidenproblems ganz besondere Aufmerksamkeit widmet. Es ist in drei Teile gegliedert, einen wissenschaftlichen, einen technischen und einen speziellen Teil, im letzteren sind die einzelnen Verfahren geschildert (Nitro-, Azetat-, Äther-, Kupfer-, Viskoseverfahren). Die einschlägige Literatur ist aufs sorgfältigste berücksichtigt, und ein Autoren- und Sachregister vervollständigen das Werk. — Es ist ein Buch, in dem man nicht nur nachschlägt, sondern das man liest, und zwar mit steigendem Interesse und reichem Gewinn. Es sei daher jedem, der von der chemischen oder mechanischen Seite her mit Kunstseide zu tun hat, aufs wärmste empfohlen.
P. Krais.

Enzyklopädie der technischen Chemie unter Mitwirkung von Fachgenossen, herausgegeben von Prof. Dr. **Fritz Ullmann**, Genf. Zweite, völlig neu bearbeitete Auflage. Dritter Band Calciumcyanamid-Druckerei, mit 242 Textbildern. Urban & Schwarzenberg 1929, Berlin-Wien. geh. 40.— M., geb. 48.— M.

Die ersten beiden Bände sind in dieser Zeitschrift (**34**, 672 und **35**, 101) besprochen worden. Der vorliegende dritte Band steht den vorangegangenen an Güte nicht nach. Er enthält wieder eine große Zahl ausgezeichnet geschriebene Artikel, die von Autoren mit bekannten Namen stammen. Ebenso ist wieder die reiche Ausstattung mit guten Bildermaterial lobend hervorzuheben, ferner die vielen wertvollen statistischen Angaben und die recht vollständigen Literaturhinweise.

Von umfangreicheren oder wichtigeren Kapiteln, die der Band enthält, seien die folgenden angeführt: Calciumcyanamid, Campher, Carbide, Celluloid, Cellulose, Chlor, Chloralkali-Elektrolyse, Chlorate und Perchlorate, Chlorbleichlaugen, Chlorkalk, Chrom und Chromverbindungen Cyanverbindungen, Dampferzeuger Desinfektion, Destillation, Dextrin, Diazoverbindungen, Dichtungen und Dichtungsmaterialien, Drogen, Druckerei u. a. m.

Ein Sachregister zum I. bis III. Band liegt bei.
E. M.

Die chemische Zeichensprache einst und jetzt. Von Dr. **Victor Cordier.** Geb. 15,— M.

Die erste umfassende, auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebaute Arbeit über die Geschichte der chemischen Zeichensprache liegt hier in dem Lebenswerk eines berufenen Fachmannes vor. Die bisher vorhandene einschlägige Literatur war entweder völlig veraltet oder beschränkte sich auf schwer zugängliche Einzeluntersuchungen. Dr. Victor Cordier, Professor an der Technischen Hochschule in Graz, hat das Material auf Grund einer jahrzehntelangen Forschungsarbeit von den ältesten Zeiten bis auf die Gegenwart mit der größten Gründlichkeit übersichtlich zusammengestellt. Besonderes Lob verdient die mustergültige typographische Wiedergabe der vielen hundert Symbole im Text und auf den vorzüglich ausgeführten Kunstdrucktafeln.

Sowohl dem Forscher als dem in der Praxis stehenden Chemiker ist in diesem, im Leykam-Verlag, Graz, erschienenen Buche ein Behelf geboten, der in allen Fällen Auskunft gibt, Zeit erspart und in seiner systematischen Vollständigkeit kaum zu übertreffen ist. Der Preis des in Leinen gebundenen Bandes beträgt 15,— M.

Einführung in die organische Chemie. Von Professor **Otto Diels.** 6. Auflage. 332 Seiten. I. I. Weber, Leipzig 1929. Preis geb. 13,40 M.

Die Tatsache, daß das Lehrbuch von Diels trotz der großen Zahl ähnlicher Lehrbücher seit 1907 nun schon zum sechsten Male erscheint, zeigt wohl am deutlichsten die Beliebtheit, deren es sich erfreut. Das aber auch mit vollem Recht. Es wird hier in einem kurzen Buche eine erstaunliche Fülle von Material geboten, vom einfachsten bis zum kompliziertesten, bis zu den Konstitutionsformeln der Alkaloide, des Cholesterins und der Gallensäuren, die neuesten Synthesen der Zucker sind ausführlich behandelt, Theorien wie die der Gärung, der Partialvalenzen verständlich dargestellt, Technisches ein-

Digitized by Google

geflochten, manches durch Abbildungen erläutert, kurz, das Buch bietet viel mehr, als der Titel „Einführung" besagt. Und trotzdem bietet sich das alles dem Leser nicht etwa im Lapidarstil, sondern in der erzählenden Form einer so eindrucksvollen, klaren und leicht faßlichen Schilderung, daß die Lektüre schon deshalb fesseln muß. Das, was der Verfasser selbst von seinem Buche erhofft, daß es dem, der der Chemie ferner steht, klare Auskunft gibt, dem reinen Chemiker aber das erste Eindringen in das Gebiet erleichtert und ihn zum Forschen in größeren Werken anregt, wird es auch in der neuen, stark veränderten Auflage in vorbildlicher Weise erfüllen.

W. Steinkopf.

Die Viskosität der Flüssigkeiten. Von **Emil Hatschek**, Fellow of the Institute of Physiks, Lektor der Kolloidchemie am Sir John Cass Technical Institute, London. 225 Seiten, mit 88 Figuren und 30 Tabellen. Dresden und Leipzig 1929. Verlag von Theodor Steinkopff. Preis geh. 13,50 M., geb. 15,— M.

Mit der Herausgabe dieses bereits im Oktober 1928 in englischer Sprache erschienenen Buches auch in deutscher Übersetzung haben sich Verfasser und Verlag ohne Zweifel ein Verdienst erworben. Der Verfasser hat in dieser Monographie „versucht, dem Leser in mäßigem Umfang und ohne übertriebenen mathematischen Apparat die Grundbegriffe sowie die Prinzipien der Meßmethoden darzulegen und einen Überblick über die wichtigsten Forschungsergebnisse zu bieten." Nach einer Einleitung über die Grundbegriffe und die historische Entwicklung werden auf etwa 40 Seiten die experimentellen Methoden der Viskositätsmessung behandelt. Es folgen Abschnitte über die Viskosität reiner Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konstitution, zusammen 47 Seiten. Die Zusammenhänge mit der chemischen Konstitution, die schon häufiger eingehende Darstellung fanden, werden vergleichsweise kurz behandelt. Dagegen dürften die von Bridgman 1925 veröffentlichten Viskositätsmessungen bei hohem Druck, auf deren Bedeutung für die Theorie der Verf. großen Wert legt, noch keine so ausführliche Besprechung gefunden haben, so daß dieser Abschnitt besonderes Interesse erregen wird. Der Viskosität der Lösungen, insbesondere der Flüssigkeitsgemische und Elektrolytlösungen, sind die nächsten ca. 60 Seiten gewidmet. Hier war es natürlich schwierig, aus dem außerordentlich großen und sehr verschiedenartig gedeuteten Material eine Auslese zu treffen und ein einigermaßen zusammenhängendes Bild zu entwerfen. Im allgemeinen ist diese Aufgabe geglückt und eine sehr lehrreiche Darstellung entstanden; nur der Abschnitt über Viskosität und Leitfähigkeit scheint etwas mager und nicht ganz dem allerneuesten Stand der Dinge entsprechend ausgefallen zu sein. — Sodann wird der Viskosität der kolloiden Lösungen breiter Raum gewidmet; da der Verfasser auf diesem schwierigen Gebiete selbst grundlegende Resultate beigebracht hat, ist dieser Abschnitt der wesentlichste und beachtenswerteste der ganzen Schrift. Das Buch schließt mit einer Besprechung der technischen Viskosimeter.

Der Verfasser gibt keineswegs nur einen referierenden Überblick, sondern steht den Resultaten und ihrer Deutung stets mit der Kritik eines gründlichen Sachkenners und wagehalsigen Deutungen abholden kühlen Rechners gegenüber. Die Darstellung strebt nach höchster Exaktheit und ist doch leicht verständlich. So ist das Buch geeignet, einerseits alle, die mit Viskositätsmessungen zu tun haben, mit heilsamer Vorsicht und Skepsis zu erfüllen, und andrerseits durch Hinweisung auf die Fülle noch ungeklärter Probleme die Forschung zu befruchten. Ihm ist eine weite Verbreitung in Deutschland auch schon deswegen zu wünschen, weil die exakte Viskositätsforschung bisher ihren Sitz ganz vorwiegend in England hatte und in Deutschland viel zu wenig beachtet wurde. Leider ist der Text nicht ganz frei von kleinen Versehen und Druckfehlern.

H. Ulich.

Elektrische Luftverbrennung von **H. Pauling.** (188 S. 78 Abb., Verlag W. Knapp, Halle a. S., 1929, Preis geh. 15,80 M und geb. 17,50 M.)

In dem vorliegenden neuesten Bande der Monographien über angewandte Elektrochemie wird von berufener Seite das Gebiet der elektrischen Luftverbrennung in einer ganz vorzüglichen Darstellung behandelt. Diese Darstellung hat weiterhin den Vorzug, das gesamte Gebiet bis in die letzte Zeit hinein in vorbildlich knapper Weise auch einer kritischen Betrachtung zu unterziehen, wobei freilich besonders bei der Besprechung der wirtschaftlichen Zukunftsmöglichkeiten das eigene Verfahren des Verfassers eine sehr optimistische Beurteilung erfährt, allerdings gestützt auf umfangreiches Zahlenmaterial.

Das Buch gliedert sich in fünf Hauptabschnitte: Geschichtliches, Theoretisches, Technisches, Wirtschaftliches und Entwicklungsmöglichkeiten. Zu begrüßen ist eine am Schluß angefügte reichhaltige Literatur- und Patentübersicht. Weite Kreise, auch nicht speziell an dem Gebiete Interessierte, können aus der vorliegenden Monographie einen klaren Einblick in Entwicklung, Wesen und Ansichten der elektrischen Luftverbrennung erhalten.

Friedrich Müller.

Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Von Prof. Dr. **H. Staudinger.** 2. neubearbeitete Auflage unter Mitarbeit von Dr. W. Frost. 144 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1929. Preis geb. 6.60 M.

Vor 6 Jahren erschien die erste Auflage des Staudingerschen Buches, das den ersten Versuch einer systematischen organischen qualitativen Analyse darstellte und sich auf Erfahrungen aufbaute, die der Verfasser im Laufe von 7 Jahren in seinem eigenen Institute gesammelt hatte. Die Durchführung solcher Analysen, die, dem Charakter der organischen Verbindungen entsprechend, natürlich sehr viel weniger schematisch und sehr viel komplizierter verlaufen als die Analysen anorganischer Verbindungen, gibt dem Studierenden die Möglichkeit, sich mit einer weit größeren Fülle von Reaktionen vertraut zu machen, als dies bei synthetischem Arbeiten der Fall ist, so daß sie als Ergänzung der letzteren ausgezeichnete Dienste leistet. Darüber hinaus besitzt sie aber auch praktische Bedeutung bei der Untersuchung von Gemischen oder der Reinheitsbestimmung von Substanzen. Selbstverständlich kann und will sie nicht die bei der Erforschung der Konstitution neuer organischer Verbindungen nötige rein wissenschaftliche Arbeit ersetzen, wohl aber kann sie dieselbe durch die durch sie erworbene sichere Beherrschung der verschiedensten Reaktionen und Umsetzungen weitgehend erleichtern.

Die soeben erschienene 2. Auflage ist völlig umgearbeitet und erweitert. Der Gesamtumfang ist von 94 auf 144 Seiten, der des allgemeinen, einführenden Teiles von 18 auf 36 Seiten gestiegen. Das Prinzip der Analyse ist dasselbe geblieben. Es gründet sich vor allem auf die geringere oder größere Flüchtigkeit und die Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser und Äther. In den so gebildeten Klassen werden dann die einzelnen Verbindungstypen oder Verbindungen durch besondere, für sie charakteristische Reaktionen nachgewiesen. Den Schluß des Buches bilden Tabellen, die den ganzen Analysengang übersichtlich zur Darstellung bringen.

Es ist zu wünschen, daß die organische qualitative Analyse auf Grund dieses neuen Buches weitere Verbreitung in den chemischen Instituten findet.

W. Steinkopf.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von **W. Wien** und **F. Harms** unter Mitarbeit von H. Lenz. Bd. 18, **Wellenoptik und Polarisation,** bearbeitet von K. F. Bottlinger, R. Ladenburg, M. v. Laue, Hans Schulz. — Photochemie von E. Warburg, XIV und 674 S. mit 271 Abb. Leipzig, Akademische

Digitized by Google

Verlagsgesellschaft m. b. H. 1928. Preis: br. M 61,80, geb. M 63,50.

Von den verschiedenen Beiträgen dieses Bandes sind einige rein physikalischen Charakters, so der besonders auf die modernsten Methoden eingehende Artikel R. Ladenburgs über die optischen Methoden zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit, weiter der Artikel von Laue über die Optik der bewegten Körper und derjenigen Bottlingers über die relativistische Rotverschiebung und Lichtablenkung im Gravitationsfeld von Himmelskörpern. Angesichts der weiten Verbreitung optischer Methoden in der gesamten Meßtechnik verdienen für den Physikochemiker besondere Beachtung die Beiträge von Laue über die Spiegelung und Brechung des Lichtes an der Grenze zweier isotroper Körper und über die Interferenz und Beugung elektromagnetischer Wellen. Sie bieten dem theoretisch vorgebildeten Leser eine ausgezeichnete Gelegenheit sich über diese optischen Grundvorgänge zu unterrichten, soweit sie unmittelbar als Wellenvorgänge aufgefaßt werden können. Bemerkenswert ist die Auswahl instruktiver Abbildungen von Beugungsfiguren, sowie die Wiedergabe der wellentheoretisch berechneten Beugungen in Brennpunkten, die auch praktisch von Bedeutung sind. H. Schulz behandelt die Polarisation des Lichtes. Hier ist ein eingehendes Kapitel über die Erzeugung polarisierten Lichtes bemerkenswert, insbesondere die genaue Besprechung der Polarisationsprismen und -apparate. Hierbei könnte man vielleicht ein näheres Eingehen auf die außerhalb des Sichtbaren liegenden Strahlungsgebiete für wünschenswert halten, besonders auf das rasch an praktischer Bedeutung zunehmende Ultraviolett. Kristalloptik und akzidentelle Doppelbrechung, die Optik der flüssigen Kristalle und die Rotationspolarisation sind die weiteren Unterabschnitte. Alle diese Abschnitte behandeln Gebiete, die immer größeres allgemeines Interesse finden, z. T. beträchtlichen technischen Wert besitzen. Die physikalische Methodik wird eingehend behandelt, die Beziehungen zu den mehr chemischen Fragestellungen sind naturgemäß nur als Anwendung behandelt und erfahren gelegentlich eine rein referierende Wiedergabe. (Verwunderlich erscheint z. B., daß Verf. S. 612 die Feststellung optischer Aktivität bei Fluorbenzol durch Rizzi, Linc. Rend. (6) **1**, 124. (1925) ohne Kritik wiedergibt; diese mit dem Laurentschen Halbschatten gemachten Messungen, die chemisch ganz unverständlich sind, bedürfen gewiß der Nachprüfung.) — Warburg gibt auf etwa 30 Seiten in knapper Fassung den wesentlichen Inhalt der modernen Photochemie. Wir besitzen hierin eine klassisch schöne Übersicht über das Gebiet, das dem Verf. grundlegende Fortschritte verdankt. Seine Ansichten sind in angestrengtem erfolggekröntem Ringen um die Klarlegung der Grundlagen des Gebietes erarbeitet. Diese Zusammenfassung eines wesentlichen Teiles des Lebensinteresses eines großen Forschers wird historische Bedeutung behalten. — Im ganzen zeigt der Band eine gewisse Abweichung von der sonst bekundeten Tendenz der Herausgeber, größere Gebiete nicht in viele Einzelmonographien zerfallen zu lassen. Angesichts der Qualität der einzelnen Beiträge bedingt dieser Umstand jedoch keine Verminderung des Wertes dieses Bandes, der „vieles bringt" und daher ein vorzügliches Hilfsmittel darstellt für jeden, der mit optischen Methoden zu tun hat. Ebert.

Homogeneous Catalysis. A General Discussion held by The Faraday Society, September 1929. (Aberdeen: The University Press, Preis 12 s. 6 d.).

Es ist ein verdienstvolles Werk der Faraday Society, in dem vorliegenden, 740 Seiten starken Buch alle Einzelvorträge gesammelt zu haben, die anläßlich ihrer Tagung am 28. und 29. September letzten Jahres über das weite Thema der „homogenen Katalyse" gehalten wurden; der Wert dieser Sammlung wird noch dadurch erhöht, daß eine selten vollständige Wiedergabe der allgemeinen Diskussion beigefügt ist. Eine Einleitung sowie eine abschließende Zusammenfassung der Vortragsreihen von T. M. Lowry umrahmen den Text. Dieser ist, den Hauptthemen der Tagung entsprechend, in 3 Abschnitte gegliedert: 1. Allgemeine Beziehungen, 2. Intermediäre Additionsverbindungen und Kettenreaktionen, 3. Neutralsalz- und Aktivitätseffekte. Der erste Teil umfaßt 7 Vorträge, darunter unter anderem einen Überblick über die neueren Anschauungen auf gaskinetischem Gebiet (Hinshelwood), die Schilderung eines Spezialfalls katalytischer Umlagerung von Diketonen (Moureu), theoretische, den Einfluß der Ionisierung auf den Verlauf chemischer Reaktionen stark in den Vordergrund rückende Ausführungen (Dhar), allgemeine Bemerkungen zur „Verzögerer"-Wirkung (Rideal) und eine Schilderung der bei langsamen Verbrennungsprozessen auftretenden Phosphoreszenz- und Autokatalyse-Effekte (Gill, Mardles und Tett).

Im zweiten Teil (6 Vorträge) finden sich Vorträge über den Nachweis bestimmter Zwischenverbindungen bei der Esterverseifung (Kendal und Harrison), ferner über die neueren Anschauungen, betreffend den Kettenmechanismus gewisser Reaktionen (Christiansen), über experimentelle Belege dazu (Bäckström) und das „Abbrechen" von Reaktionsketten (Polanyi). In einem längeren Vortrag (Böeseken) wird die Anschauung vertreten, daß der Begriff einer Zwischenverbindung als der eines chemisch faßbaren, relativ stabilen Produktes für die intermediären Glieder des Reaktionsgeschehens in der Regel nicht zutrifft; auch über eine, durch kleine Mengen von Fremdgasen katalysierte photochemische Gasreaktion (Norrish und Smith) wird berichtet.

Der dritte Teil (7 Artikel) bringt Vorträge über die noch vielfach umstrittene Frage nach dem Wesen von Säure- und Basenkatalyse (Brönsted, Dawson, v. Euler, Harned und Åkerlöf, Rice und Sullivan, Lowry und Wilson) sowie über deren Kinetik (Skrabal),

Die Zusammenfassung der genannten Vorträge zeigt deutlich, wie sich die Anschauungen über die Reaktionskinetik in gasförmigen und in flüssigen Systemen aus ganz verschiedenen Grundlagen heraus entwickelt haben: während die molekularkinetische Betrachtung, die Frage nach der Aktivierungsenergie und der Energieverteilung unter den Einzelmolekeln und damit nach dem Wesen der Elementarprozesse in den Untersuchungen der gasförmigen Systeme im Vordergrund steht, diskutieren die Bearbeiter der „Säure- und Basenkatalyse" fast ausschließlich noch über die Natur der katalytisch wirkenden Stoffe (H^+-Ionen, OH^--Ionen, undissozierte Molekeln usw.) und setzen größtenteils für die, zwischen Katalysator und Substrat entstehenden Zwischenverbindungen das Massenwirkungsgesetz, mit oder ohne Berücksichtigung der „Aktivitätskoeffizienten" an, nehmen also implizite eine stets völlig erfolgende Gleichgewichtseinstellung zwischen Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten der katalytischen Reaktion an. Gerade wegen dieser historisch erklärbaren Verschiedenartigkeit der beiderseitigen Gedankenrichtung ist die Zusammenstellung der Vorträge von besonderem Wert; Ansätze zu einer gegenseitigen Fühlungnahme sind am ehesten in den Untersuchungen von Bäckström, Böeseken, v. Euler und Skrabal zu erkennen. Im Interesse der Vollständigkeit des Bildes über die heutigen Anschauungen zur Kinetik homogener Systeme wäre die Einbeziehung von Arbeiten der Schulen von Bodenstein und Abel sowie von Untersuchungen der Zwischenverbindungen des Reaktionsverlaufs mittels optischer Methoden (z. B. Scheibe) wünschenswert gewesen.

Die Diskussion zeigt noch deutlicher, wie die Einzelvorträge die noch bestehenden Streitfragen, besonders auf dem Gebiet der Theorie der „Verzögererwirkung" und der Säure- und Basenkatalyse.

Klargestellt ist aber folgendes: 1. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Auffassung Ostwalds ist die Katalyse durch Säuren und Basen sicher nicht ausschließlich nur auf H^+- und OH^--Ionen zurückzuführen. 2. Die theoretischen Auffassungen von Moureu und Dufraisse

Digitized by Google

über den Mechanismus der Wirkungsweise von Reaktionsverzögerern, vor allem Oxydationsverzögerern, führt zu unüberwindlichen Widersprüchen, während die von Christiansen und Bäckström, mit der Annahme von Kettenreaktionen verknüpften Anschauungen über die Wirkungsweise der „Inhibitoren" starke experimentelle Stützen gefunden hat.

Vor allem zeigt es sich deutlich, daß, wie auf jedem anderen Gebiet, so insbesondere auf dem der Katalyse ein zu ausgiebiger Gebrauch von Schlagwörtern den Fortschritt entscheidend zu hemmen vermag: man beginnt nun einzusehen, daß es heute nicht mehr angebracht ist, Gegensätze zwischen „physikalischen" und „chemischen" Theorien, zwischen „Energie"- und „Stoffketten" usw. zu konstruiren.

Jedem Physiker, Chemiker und Physikochemiker, der sich für die Dynamik chemischen Geschehens interessiert, sei das Studium des Buches auf wärmste empfohlen.

Frankenburger.

Anorganische und organische Entfärbungsmittel. (Technische Fortschrittsberichte Band XX, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig) von Dr. **Leopold Singer**, Wien. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. 251 Seiten. Preis geh. M. 20,— geb. M. 21,50.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, gibt der Verfasser in gedrängter Form einen Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Entfärbungsmittel. Mit großer Sorgfalt und anerkennenswerter Vollständigkeit ist das umfangreiche Material aus Veröffentlichungen und Patenten aller Länder gesammelt und unter Hinweis auf die Quellen geschickt und übersichtlich zusammengestellt. Nach Staaten geordnete Patentlisten ergänzen das Werk in begrüßenswerter Weise.

Zweck und Ziel der Sammlung, wie sie von dem Herausgeber und von der Verlagsbuchhandlung verfolgt werden, sind auch mit diesem Band restlos erfüllt. Das Buch kann jedem Chemiker, der sich einen Überblick über das Gebiet der Entfärbungsmittel verschaffen will, ebenso empfohlen werden, wie dem Spezialisten, der in kurzer Zeit über Einzelfragen orientiert sein will.

Dr. A. Gehrke.

Solubilities of inorganic and organic Compounds. By **Atherton Seidell, Ph. D.** Supplement to the second Edition. 570 Seiten. Van Nostrand Company, New York, und Gauthier-Villars et Cie, Paris. 1928. Preis des Gesamtwerkes brosch. 350 fr.

Das Buch ist die Ergänzung und Fortsetzung des im Jahre 1919 erschienenen ersten Bandes und umfaßt die Literatur der Jahre 1917-1926. Beide Bände gehören zusammen. Eine sehr sorgfältige Sammlung über die quantitative Löslichkeit einer Fülle anorganischer und organischer Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen, alphabetisch geordnet, so daß das Gesuchte leicht aufgefunden werden kann. Obgleich in Englisch geschrieben, ist es, da zumeist in Tabellenform, auch für den verständlich, der der englischen Sprache wenig mächtig ist.

Eine fleißige Arbeit, die im Bedarfsfalle sicher von Nutzen ist.

W. Steinkopf.

Jahrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. **Julius Schmidt.** XIII. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1929. 256 Seiten. Preis geb. 24 Mark

Ein wenig spät ist dieser XIII. Jahrgang des vor 21 Jahren zum ersten Male erschienenen Schmidtschen Jahrbuches herausgekommen. Leider! Denn es ist noch heute so, wie ich vor 20 Jahren in dieser Zeitschrift schrieb, daß das rasche Erscheinen dieses Buches sein besonderer Vorzug ist. Indessen teilt der Verfasser im Vorwort mit, das sei ohne sein Verschulden geschehen, und er verspricht für die Zukunft wieder die alte, an ihm gewohnte und — füge ich hinzu — von seinen Lesern geschätzte Pünktlichkeit.

Ein solches Jahrbuch kann freilich nicht alles bringen, was allen von besonderem Interesse erscheint. Die persönliche Ansicht des Verfassers über das auszuwählende Wichtige spielt hier natürlich eine nicht auszuschaltende Rolle. Indessen, man braucht nur einmal das übersichtliche Inhaltsverzeichnis durchzusehen, um festzustellen, das aus allen Gebieten der organischen Chemie Wesentliches zusammengetragen ist, so daß man im allgemeinen — und zwar nicht nur der, der der Materie ferner steht, sondern auch der Organiker selbst — einen guten und anregenden Überblick über die geleisteten Fortschritte erhält.

Aus der Fülle des Gebotenen sei nur eines herausgegriffen, das in einem besonders umfangreichen Kapitel abgehandelt wird: die Kohlenhydrate. Sich auf diesem auch heute noch aktuellen Gebiete zurechtzufinden, ist für den, der nicht mitten darin steht, besonders schwer. Um so dankbarer wird man es empfinden, sich aus dem Schmidtschen Buche rasch und bequem über die wesentlichsten Arbeiten orientieren zu können.

Daß, wie der Verfasser schreibt, Fachgenossen und Buchhändler ihn mit Anfragen über das weitere Erscheinen des Jahrbuchs überhäuft haben, ist wohl der beste Beweis für die Beliebtheit, deren es sich erfreut. Man sieht, auch das verspätete Erscheinen eines solchen Buches kann seine Vorzüge haben. Denn erst, wenn man es nicht hat, merkt man so recht, was einem fehlt.

W. Steinkopf.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

Zweite Weltkraftkonferenz zu Berlin vom 16.—25. Juli 1930.

Es sind weitere Drucksachen erschienen, die auf Grund der Bestellpostkarte in der Druckschrift „Weltkraftkonferenz 1930" von Interessenten im In- und Ausland bezogen werden können. Für Ausländer, die Deutschland noch nicht kennen, ist ein „illustriertes Reisemerkbuch" herausgebracht worden.

Im Zusammenhang mit der II. Weltkraftkonferenz

Digitized by Google

wird Gelegenheit gegeben sein, interessante Werke der deutschen Industrie zu besichtigen. Hierüber ist ein Führer erschienen, der eine Zusammenstellung enthält, in welcher sich die Teilnehmer für bestimmte Besichtigungen vormerken können, und zwar unter Einsendung der perforierten (Duplikat-) Seite mit Angabe der genauen Anschrift.

Die Wege zu den Besichtigungen laufen von Berlin aus nach den verschiedenen Richtungen, die auf einem beigefügten Plan eingezeichnet sind. Anschrift: Zweite Weltkraftkonferenz, Berlin NW 7, Ingenieurhaus.

Hauptversammlung Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. zu München vom 14.—16. September 1929.

Gelegentlich der Hauptversammlung dieser Gesellschaft wurden u. a. folgende Vorträge gehalten: Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff-Breslau: „Die Grenzen der Trennungsmöglichkeiten gelöster Stoffe durch fraktionierte Fällung."

Professor Dipl.-Ing. Röntgen-Aachen: „Untersuchungen über den Einfluß von Stromdichte und Temperatur auf die Zinkelektrolyse."

Professor Dr.-Ing. Fr. Knoops-Freiberg: „Die Anwendung der Elektrowärme in der Nichteisenmetallindustrie."

Referate dieser Vorträge sind von der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Berlin W 35, Lützowstr. 89/90, erhältlich.

Die Deutsche Bunsengesellschaft wurde bei dieser Tagung von Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff-Breslau vertreten.

Deutsche Physiker- und Mathematikertagung in Prag vom 15.—16. September 1929.

Auf dieser Tagung wurden eine Reihe von auch für den Chemiker wichtigen Vorträgen gehalten.

Die Grüße der Deutschen Bunsengesellschaft überbrachte Herr Professor Dr. Gustav F. Hüttig-Prag, und zwar mit einer ebenso launigen wie beziehungsreichen Ansprache, so daß ihr Wortlaut weiterer Verbreitung verdient.

Die Begrüßungsworte lauteten:

Der Verein Deutscher Chemiker und die Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie haben mir den ehrenvollen Auftrag zugewiesen, der heurigen Physiker-Tagung die Grüße dieser beiden Organisationen, welche die Mehrheit der deutschen Chemiker in und wohl auch außerhalb des Deutschen Reiches umfassen, zu übermitteln.

Wenn wir Chemiker in den Kreis einer physikalischen Tagung treten, so sind wir uns dessen wohl bewußt, daß wir keinen Anspruch auf eine Sonderexistenz haben, noch haben wollen, ja daß wir sogar unseren Namen zu Unrecht tragen, indem die „Chemie" hier — in der Vortragsfolge kann man es lesen — bereits eine „Stoffphysik" geworden ist.

So erfreulich dieser Tatbestand zweifellos auch ist, so unrichtig wäre es, die meist minder betonte Tatsache zu übersehen, daß es noch ganz beachtenswerte Gebiete der Chemie gibt — ich denke hier an die meist unreinen, übelriechenden, schleimigen, trüben Medien, kurz an die homöpolaren Verbindungen — die noch richtig „Chemie" sind und sich dem Veredlungsprozeß zur Physik auf das hartnäckigste widersetzen.

Daß auch diese alte, romantische, empirische Chemie auf dem Weg in die höheren Sphären der sauberen, exakten, eindeutigen klassischen Gleichungen der Physik weiter fortschreiten möge, das ist der Wunsch und das Interesse, das wir an einer physikalischen Tagung nehmen — und unsere Hoffnung ist es, daß wir selbst bald gleichberechtigte hundertprozentige Stoff-Physiker werden.

Universität zu Princeton, N. J.

Am 26. September 1929 fand die Eröffnungsfeier des neuen Chemischen Laboratoriums, das der Leitung von Professor H. S. Taylor unterstellt und hauptsächlich für die Pflege der Reaktionskinetik und der Katalyse bestimmt ist, statt.

Wir hoffen, über den Verlauf dieser Feier noch authentisch berichten zu können.

Gelegentlich des Festaktes wurde Professor Dr. M. Bodenstein, Berlin, welcher auf Einladung der Feier beiwohnte und auch eine Besprechung über Katalyse und den Mechanismus von chemischen Reaktionen (vom 27.—28. September) leitete, zum Ehrendoktor der Universität Princeton ernannt.

Faraday-Society Bristol Meeting (vgl. Ztschr. Elektrochem. 35, 812).

Am 24. und 25. September 1929 fand im physikalischen Institut der Universität Bristol eine allgemeine Diskussion über „Molekülspektren und Molekülstruktur" statt. Da die angekündigten Vorträge zum größten Teil schon vor der Tagung in die Hände der Teilnehmer gelangten, war es möglich, die Vorträge wenigstens teilweise in recht gekürzter Form halten zu lassen und nicht nur diese, sondern auch eine ganze Reihe von nicht gehaltenen Vorträgen zur Diskussion zu stellen.

Zu der Tagung hatten W. E. Garner und J. E. Lennard Jones eine allgemeine Einführung verfaßt, durch die ein ausgezeichneter Überblick über sämtliche Vorträge vorweggegeben wurde. Die Zusammenfassung dieser Einführung geben wir im folgenden in freier Übersetzung wieder:

Das auffallendste Merkmal der vorgetragenen Untersuchungen ist die Einsicht, in welchem Umfang die Vorhersagen der Wellenmechanik auf allen Gebieten der Spektroskopie bestätigt wurden. Nicht weniger erstaunlich ist es zu sehen, wie andererseits die Schaffung neuer physikalischer Begriffe eine Brücke von der Wellenmechanik zu der uns umgebenden Welt schlägt. Der neue Begriff des Elektronen- und Kernspins war so von größter Bedeutung für die Interpretation der Spektren und das Studium der Molekülzustände. Die Entdeckung der zwei Formen des molekularen Wasserstoffs, die der Entdeckung des Intensitätswechsels in seinem Spektrum folgte, ist ein direktes Resultat der Wellenmechanik und wird durch den Begriff des Kernspins verständlich. Die von Barker entdeckte symmetrische und antisymmetrische Form des Ammoniaks liefert ein weiteres Beispiel für die Bedeutung dieses neuen Gedankens.]

Die Systematik der Molekülzustände schreitet auf Grund der Arbeiten von Mulliken und Hund zusehends vorwärts. Die die Übergänge zwischen den Zuständen und die Umwandlung von Atomen in Moleküle beherrschenden Regeln gehen allmählich aus der Spektralanalyse und den Prinzipien der Wellenmechanik hervor. Die Auffassung von Lewis, daß das Elektronenpaar für die chemische Bindung wesentlich ist, wird bestätigt. Das Zusammentreten von Elektronen zu Paaren mit entgegengesetztem Spin ist ein Spezialfall des Pauli schen Aequivalenzverbotes, das durch Heitler, London und Hund zu einem besseren Verständnis des Problems der Wertigkeit geführt hat. Immerhin ist noch viel Arbeit zu leisten, bevor man die Verhältnisse der Molekülbildung vollständig beherrschen wird. Ein quantitativer Einblick

Digitized by Google

in den Molekülbau hat sich aus dem Studium der Konvergenz der Schwingungsbanden ergeben. Die Bindungsenergie oder Dissoziationsarbeit ist bereits für viele Fälle durch die von Franck und Birge angeregten Methoden berechnet worden, die auch für das Studium der Energetik chemischer Reaktionen sehr wertvoll sein werden.

Die Entwicklung der Experimentaltechnik hat die Entwicklung der Theorie begleitet. Dem Verlangen nach höherer Auflösung wurde durch die Einführung neuer Spektrometertypen, größerer Gitter usw. und durch zeitsparende Vorrichtungen (z. B. automatische Registrierung des infraroten Spektrums) Rechnung getragen (vgl. Barker und Meyer betr. Entwicklung der Technik im Infrarot).

Die Messungen an Raman-Spektren liefern ein Mittel zur Bestimmung von Schwingungs- und Rotationsspektren, das genauere Linien als die gewöhnliche Infrarotmethode ergibt; die Technik der Untersuchung dieses Effektes macht schnelle Fortschritte (vgl. Wood). Das Übereinandergreifen der Liniengruppen bereitet Schwierigkeiten selbst bei dem einfachsten Molekül, dem Wasserstoff. Noch schwieriger liegt der Fall bei komplizierteren Molekülen und weitere Verbesserungen der Experimentaltechnik sind unbedingt erforderlich, um sich erschöpfend mit organischen Molekülen zu befassen, bei denen die Zahl der Oszillatoren sehr groß wird.

Das exakte Studium der Elektronenkonfiguration ist auf verhältnismäßig einfache Molekültypen beschränkt wegen der Kompliziertheit der Spektren und auch deshalb, weil die üblichen Anregungsmethoden das Molekül zu leicht zerstören. Die Untersuchung des Grundzustandes wird am besten im infraroten Gebiet ausgeführt und diese Methode ist auch brauchbar zur Untersuchung komplexer Moleküle, besonders nach der Raman-Methode.

Molekülspektren geben uns Aufschluß nur über solche Molekülzustände, die fähig sind, Strahlung zu emittieren. Hingegen können nur in Spezialfällen die (infolge mangelnden Dipolmoments) nicht strahlungsfähigen Zustände beobachtet werden. Ein Hauptvorteil des Raman-Effektes ist es, daß er auch Aufschluß gibt über diese nicht ausstrahlenden Konfigurationen. Man braucht nur an die Hauptschwingung von CO_3'' in kristallinen Karbonaten, die von Schaefer (Teil III) untersucht wurden und von gasförmigem Kohlendioxyd (vgl. Rasetti, Nature 1929, **123**; 205) zu denken. Nicht ausstrahlungsfähige Gruppen kommen im infraroten Absorptionsspektrum nur in Verbiudung mit anderen Schwingungen zur Geltung, aber im Raman-Effekt erscheinen sie immer sehr deutlich. Ebenso werden die optisch unwirksamen Schwingungen von Stickstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Molekülen durch die Raman-Linien (McLennan und McLeod) erkennbar.

Von ebensolcher Bedeutung ist das Nichtauftreten der alternierenden Rotationslinien im Raman-Spektrum des flüssigen Stickstoffs (Rasetti), Chlorwasserstoffs (Wood) und Quarz (Czerin).

Die Spektren kristalliner Medien gestatten uns, unsere durch röntgenographische Untersuchungen erlangten Kenntnisse zu vervollständigen, wovon Schaefer und Cabannes Gebrauch gemacht haben. Die Raman-Spektren von Kristallen sind deshalb wichtig, weil sie uns über die Lichtzerstreuung solcher Molekülgruppen Aufschluß geben, deren ungefähre Orientierung aus röntgenographischen Messungen bekannt ist. Cabannes hat den Wert von Messungen der Intensitäten und Polarisation von Raman-Linien in diesem Zusammenhang gezeigt.

Daure (Teil II) zeigte, daß der Vergleich der Raman-Spektren von Flüssigkeiten und Gasen beim Studium der Assoziation in Flüssigkeiten von Bedeutung ist. Er schließt auf die Anwesenheit von NH_3—NH_3 in flüssigem Ammoniak.

Die Einführung der Wellenmechanik hat die verschiedenen Zweige der Spektroskopie in Zusammenhang gebracht, so daß es schwer ist, ihre Anwendungsgrenzen vorauszusagen, besonders wenn es sich um den Einfluß der Spektroskopie auf die Chemie handelt. Die Erfahrung der letzten 10 Jahre hat uns gezeigt, daß chemische Veränderungen mit Elektronenübergängen verbunden sind und wir müssen daher unser Hauptaugenmerk auf die Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Gebiet richten, um die Theorien chemischer Umsetzungen und der Valenz weiter entwickeln zu können. Die Struktur-Chemie und besonders die Struktur organischer Moleküle wird andererseits durch Untersuchungen im infraroten Gebiet gefördert werden, die ja gerade Aufschluß geben über die charakteristischen Molekülschwingungen solcher Zustände, die bei Zimmertemperatur stabil sind.

Die Vorträge und Diskussionen waren durchweg interessant und anregend; die Organisation funktionierte gut, die geselligen Veranstaltungen waren sehr erfreulich und behaglich, so daß wohl alle Teilnehmer sich den Tagungsveranstaltern zu Dank verpflichtet fühlen werden.

H. G. Grimm.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Am Nachmittag des 23. September verschied nach langem Leiden zu Göttingen der ordentliche Professor der anorganischen Chemie an der Universität

Richard Zsigmondy

Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. med. E. h., Dr. rer. techn. h. c.

In Richard Zsigmondy, der bekanntlich im Jahre 1926 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde, verlieren wir außer dem bedeutenden Gelehrten und Altmeister auf dem Gebiete der Kolloidforschung auch ein langjähriges treues Mitglied unserer Gesellschaft. Professor Zsigmondy trat im Jahre 1894 unserm Verein bei.

Gelegentlich der Trauerfeier für den Entschlafenen am 26. September legte der Geschäftsführer der DBG., W. Bachmann, einen Kranz am Sarge nieder und brachte die Abschiedsgrüße der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zum Ausdruck.

Dr. W. Geilmann, Oberassistent am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und Lehrbeauftragter für Bodenkunde und Mineralanalyse, wurde zum a.o. Professor ernannt.

Prof. N. Bohr und Prof. S. P. L. Sörensen wurden von der Polyteknisk Läreanstalt, Kopenhagen, anläßlich ihres 100jährigen Bestehens zu Ehrendoktoren ernannt.

Dr. Ernst Goebel, Siegen i. W., ist von der Handelskammer in Siegen als Sachverständiger für die Leim- und Gelatinefabrikation beeidigt worden.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. Gustav Tammann, Göttingen, wurde auf der Düsseldorfer Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde die Heyn-Denkmünze überreicht.

Digitized by Google

Am 8. Oktober schied in Heidelberg unser Ehrenmitglied, Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h.

August Horstmann

im hohen Alter von 87 Jahren aus dem Leben.

August Horstmann wurde als einer der Wegbereiter physikalisch-chemischer Denk- und Forschungsweise und als Schöpfer der chemischen Thermodynamik im Jahre 1912 durch die Ehrenmitgliedschaft unseres Vereins ausgezeichnet.

Bei der Trauerfeier am 10. Oktober legte namens der Deutschen Bunsen-Gesellschaft unser zweiter Vorsitzender, A. Mittasch, einen Kranz am Sarge des Entschlafenen mit Worten des Abschieds nieder.

Prof. Dr. Mannich, Berlin, wurde zum Ehrenmitglied des Deutschen Apotheker-Vereins auf dessen Hauptversammlung in Heidelberg gewählt.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Karl Elbs, Gießen, tritt am 1. Oktober in den Ruhestand.

Dr. W. Klemm, Assistent am Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover, wurde zum nichtbeamteten a.o. Prof. ernannt, und es ist ihm ein Lehrauftrag für spezielle anorganische Chemie und den chemischen Sonderunterricht der Studierenden des höheren Lehrfaches ebenda erteilt worden.

Die **Amsterdamer Akademie der Wissenschaft** hat ihre im Jahre 1907 nach dem Tode von Bakhuis Roozeboom gestiftete goldene Medaille dem holländischen Gelehrten Dr. J. J. van Laar verliehen. Van Laar war ehemals Professor an der Universität Amsterdam und lebt seit etwa 20 Jahren in der Schweiz, die letzten 10 Jahre in Tavel sur Clarens.

Die Medaille wird alle 10 Jahre für die Arbeit verliehen, die den Fortschritt der physikalischen Chemie am meisten gefördert hat. Sie wurde zum ersten Male an Prof. Dr. Schreinemakers in Leyden, das zweite Mal an Prof. Dr. Tammann in Göttingen verliehen. Die Überreichung der Medaille wird in einer feierlichen Sitzung der holländischen Akademie der Wissenschaften stattfinden.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. November einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2469. Patterson, Dr. C. C., Research Laboratories General Electric Co., North Wembley, Middlesex. (Faraday Society.)

„ 2470. Raikes, Prof. H. R., P. O. Box 1176, Johannesburg, South Africa. (Faraday Society.)

„ 2471. Barker, Dr. S. G., Research Association, Torridon, Headingley, Leeds. (Faraday Society.)

„ 2472. Bradshaw, Esq. F., Armstrong College, Newcastle-upon-Tyne. (Faraday-Society.)

„ 2473. Hammer, Miss H., Research Department, Messrs. Leeds & Northrup Co., 4901 Stenton Avenue, Philadelphia, Pa. U.S.A. (Faraday Society.)

„ 2474. Woitinek, Dipl.-Ing. Hans, Breslau, Paulinenstraße 18; durch Eucken.

„ 2475. Ellingham, Dr. H. J. T., Imperial College of Science and Technology, S. Kensington, London SW 7.

„ 2476. Lindner, Dipl.-Ing. Hans, Chemiker und Geschäftsführer der Karl Goldschmidtstelle, Berlin-Tempelhof, Hohenzollernkorso 38 I; durch Buchner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2531. Gueterbock Esq., P. J. G., c/o. Capper Pass & Son, Ltd., Bedminster Smelting Works, Bristol.

„ 2532. Renwick Esq., F. F., British Photographic Plates & Papers Ltd., Research Dept., Rodenside Laboratory, Ilford, Essex.

„ 2533. Cocksedge Esq., H. E., Research Department, Brunner Mond & Co., Ltd., Northwich, Cheshire, England.

„ 2534. The Librarian, Synthetic Ammonia & Nitrates, Ltd., Billingham, Stock-on-Tees, England.

„ 2535. Everest Esq., A.R., Consulting Engineer, The British Thomson-Houston Co. Ltd., Rugby, England.

„ 2536. Kurokawa, H., bei Mitsubishi Shoji Keigha, Berlin W 9, Friedrich Ebert-Str. 6.

Adressenänderungen.

Nr. 2251. Heusler, Dr. Otto, jetzt Heidelberg, Bergstraße 76a; früher Mannheim.

„ 2241. Weißberger, Dr. A., jetzt Leipzig S 3, Kaiserin-Augusta-Str. 57 II; früher Südstr. 45.

„ 1087. v. Antropoff, Prof. Dr. Andreas, jetzt Bonn a. Rh., Reuterstr. 76; früher Rittershausstr. 5.

„ 1798. Jaenicke, Dr. phil. Johannes, jetzt Cronberg i. Taunus, Bleichstr. 6; früher Hamburg.

Digitized by Google

Nr. 2525. Schmidt, Dr. Ferdinand, a.o. Prof. an der Universität Heidelberg, jetzt Heidelberg, Leopoldstr. 49; früher Unterer Fauler Pelz 3.

Dem deutschen Erfinder der elektrischen Glühlampe, Heinrich Goebel,

wurde vom Elektrotechnischen Verein Hannover in seinem Geburtsort, Springe bei Hannover, eine Gedenktafel errichtet, die sinnentsprechend Tag und Nacht leuchtet.

Am 14. September 1929 fand die feierliche Enthüllung statt. Erst neuerdings ist es wieder bekannt geworden, daß Heinrich Goebel in den Jahren 1854 bis 1855, also 25 Jahre vor Edison, in New York, wohin er ausgewandert war, die ersten brauchbaren, evakuierten Glühlampen baute und ebenso wie später Edison eine verkohlte Bambusfaser als Glühfaden benutzte. Bereits im Jahre 1893 hat ein amerikanisches Gericht die Priorität Goebels zu ungunsten der Edison Electric Light Co. einwandfrei festgestellt, wobei nicht nur etwa 150 Zeugen und Sachverständige aufgebracht waren, sondern die Herstellung der Glühlampen von Goebel selbst nach seinem Verfahren und mit seinen eigenen Werkzeugen vorgeführt wurde.

American Elektrochemical Society Transactions.

Bereits im Aprilheft 1929 wiesen wir darauf hin, daß ältere Bände der Transactions in gebundener Form von Mitgliedern gegen eine Ermäßigung von 25%, von Nichtmitgliedern sowie Bibliotheken gegen eine Ermäßigung von 10% bezogen werden können.

Die A.E.S. macht darauf aufmerksam, daß nur noch eine sehr beschränkte Anzahl der alten Bände verfügbar ist. Die Bände enthalten nicht nur die vollständigen Vorträge, die auf den verschiedenen Tagungen der Gesellschaft gehalten wurden, sondern auch die ausführlichen Diskussionsbemerkungen.

Die A.E.S. hat auch bereits 2 Register herausgebracht, das erste für Band 1—20 und das zweite für Band 21—40. Diese Inhaltsverzeichnisse stellen zur Zeit ein vollständig abgeschlossenes Nachschlagewerk für das Gesamtgebiet der Elektrochemie, Elektrometallurgie, Elektrothermie und die damit verbundenen Disziplinen dar.

American Electrochemical Society.

Es sind weiterhin folgende Vorberichte von Vorträgen, die auf der 56. Hauptversammlung in Pittsburgh vom 19.—21. September gehalten wurden, erschienen:

1. Some Chromium Plating Experiments. By Chester M. Alter and Frank C. Mathers.

2. Electrode Potentials of Copper Anodes and Copper Cathodes. By Edward F. Kern and Robert W. Rowen.

3. Solution Potentials of Aluminium Alloys in Relation to Corrosion. By Junius D. Edwards and Cyril S. Taylor.

4. Aluminium and its Alloys in Aircraft. By T. W. Bossert.

5. Magnesium and its alloys in aircraft. By W. G. Harvey.

6. Crystalline Mercurous Sulfate and the Weston Normal Standard Cell. By Donald B. Summers and W. Cecil Gardiner.

7. The Electrochemical Oxidation of Toluene. By R. W. Mitchell.

8. Muscle Shoals Relative to Conservation. By Farley G. Clark.

Transactions of the Faraday Society.

Vol. XXV. Part 10. October, 1929.

Contents.

Volume Changes during the Solidification of Metals and Alloys of Low Melting-point. By W. E. Goodrich, M. Met.
Studies on the Reactions between the Hydrophilic Sols. Part I. Gelatin and Silicic Acid. By William J. Lesley.
The Activity of Hydrion in Concentrated Aqueous Hydrofluoric Acid. By E. B. R. Prideaux, M.A., D.Sc., and J. N. Millott, B.Sc.
Reviews of Books.

Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.

Es liegt ein Bericht der Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie Organique aus diesem Jahre vor, der durch das Secrétariat Général Jean Gérard, 49, Rue des Mathurins, 49, Paris, erhältlich ist.

Deutscher Ausschuß für technisches Schulwesen (DATSCH.)

Der neue Jahrgang 1930 des Jugendkalenders „Technik Voran!“ (240 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen) ist inzwischen erschienen.

Dieses gute und billige Taschenbuch für die Jugend verdient unbedingt eine wohlwollende Aufnahme und weitere Verbreitung.

Das einzelne Exemplar stellt sich auf M. 1.—, bei Sammelbestellungen von 16 Exemplaren ab auf M. 0.85, auf je 25 Exemplare werden ein Freiexemplar, auf je 100 Exemplare je 5 Freiexemplare gegeben. Von 4 Exemplaren ab portofreie Zustellung.

Anschrift: Berlin W 35, Potsdamer Str. 119b.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft:

1. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory. Vol. LVI. May 1929, Nr. 5.

2. Bulletin of the Institute of physical and chemical research. Vol. VIII, Nr. 9.

Hieraus ist zu erwähnen:

a) A study of motion of human body by means of piezo-Electricity. By M. Kuroda.

b) On the Equilibrium in the reduction of silver sulphide by hydrogen. By M. Watanabe.

c) The vapour pressure of titanium tetrachloride. By K. Arii.

d) The vapour pressure of thionyl-Chloride. By K. Arii.

e) Über die Wirkung des Gallosterins. Von M. Matsuoka.

f) Study on impact test by means of piezo-elektricity and cathode-ray Oscillograph. By S. Watanabe.

3. Scientific Papers of the Institute of physical and chemical research. Volume 11.

Nr. 200: The internal strain of uniformly distorted aluminium crystals. By K. Yamaguchi.

Nr. 201: Beiträge zur Chemie der Viskose. Von B. Kita und R. Tomihisa.

Nr. 202. Absorption of Ha Line. By T. Takamine and T. Suga.

Nr. 203: The Raman spektra of calcite, aragonite and water solution of potassium carbonate. By M. Kimura and Y. Uchida.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

CHEMICAL LIBRARY

JAN 9 1930

Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie

Herausgegeben im Auftrage der

DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT

und unter Mitwirkung von

K. Elbs, F. Foerster, F. Haber, M. Le Blanc, A. Mittasch, H. v. Wartenberg

von Erich Müller-Dresden

Bd. **35.** Nr. 12 **Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin** Dezember 1929 (S. 875—950)

Von der **„Zeitschrift für Elektrochemie"** erscheint bis auf weiteres monatlich ein Heft. — **Mitglieder der „Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie"** erhalten die Zeitschrift nach Zahlung des Mitgliedsbeitrages kostenlos. — Für **Nichtmitglieder** kostet die Zeitschrift, direkt vom Verlag bezogen, jährlich M. 45.—, Ausland M. 47.— oder Gegenwert. — Der Preis für einzelne Hefte beträgt für jedes Heft M. 4.— franko. — Alle **Zahlungen für den Verlag** sind auf Postscheckkonto: Berlin 15275, oder Bankkonto: Dresdner Bank, Depositenkasse C, Leipzig-R., Dresdner Straße, zu leisten. — **Reklamationen** wegen unregelmäßiger **Zustellung** sind zuerst an das zuständige Postzeitungsamt, bei Nichterfolg an den Verlag Chemie zu richten. — Sendungen unter Kreuzband reisen auf Gefahr des Empfängers. **Anzeigen** nach besonderem Tarif. — **Anzeigenannahme:** Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

Postvertrieb ab Leipzig

Printed in Germany

Digitized by Google

Nr. 12 **Zeitschrift für Elektrochemie** XXXV. Jahrg.

Mitgliedsbeitrag 1930 für Deutsche Bunsen-Gesellschaft jetzt fällig. Wir bitten um gefl. pünktliche Zahlung, da nur bei dieser rechtzeitiger Bezug der Zeitschrift möglich ist.

Inhalt des zwölften Heftes

August Friedrich Horstmann, Nekrolog. Von M. Trautz 875
Richard Zsigmondy, Nekrolog. Von Alfred Coehn 876
Nachtrag zur Lösung des Benzolringproblems. Von Richard Reinicke 877
Neue quantitative Betrachtungen über aus der Raumgittervorstellung abgeleitete besondere Atomformen als Ursache für das räumliche Zusammentreten zu Molekül- und Kristallverbänden.
II. Sauerstoff und doppeltgebundener Kohlenstoff 880
III. Der Stickstoff. Von Richard Reinicke .. 895
Die Hydrate des Chlorkalks. Von Bernhard Neumann und Herbert Haebler 909
Über die Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten (2 Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von Ahmadi und Tandon, S. 471). Von Otto Franke und von Otto Riediger.
Otto Franke 914
Otto Riediger 918
Zur geschichtlichen Entwicklung und zur Theorie der Ammoniakkatalyse. Von A. Mittasch und W. Frankenburger 920
Sammelreferate 928
Fermentproblem und Oxydation in der lebendigen Substanz. Von Otto Warburg und Erwin Negelein 928
Zeitschriftenschau 935
Bücherschau 938
Nachrichtenteil 940
Versammlungen und Versammlungsberichte 940
Hochschul- und Personalnachrichten 941
Vereinsnachrichten 941

Sachen

Ammoniakkatalyse, geschichtliche Entwicklung und Theorie, Mittasch und Frankenburger 920
Benzolringproblem, Nachtrag, Reinicke 877
Bücherschau 938
Chlorkalk, Hydrate, Neumann und Haebler 909
Fermentproblem und Oxydation in der lebendigen Substanz, Sammelreferat, Warburg und Negelein 928
Hochschul- und Personalnachrichten 941
Horstmann, August Friedrich, Nekrolog, Trautz .. 875
Molekül- und Kristallverbände, Raumgittervorstellungen, Reinicke 880
Nachrichtenteil 940
Ohmsches Gesetz, Verletzung durch Wechselströme, 2 Bemerkungen zur Arbeit von Ahmadi und Tandon, Franke und Riediger 914
Raumgittervorstellungen, Über, Reinicke 880
Vereinsnachrichten 941
Versammlungen und Versammlungsberichte 940
Zeitschriftenschau 935
Zsigmondy, Richard, Nekrolog, Coehn 876

Personen

Coehn, Alfred, Richard Zsigmondy, Nekrolog ... 876
Franke, Otto, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten (Bemerkung zu Ahmadi und Tandon, S. 471) 914
Frankenburger, W., s. A. Mittasch
Haebler, Herbert, s. Bernhard Neumann
Mittasch, A., und W. Frankenburger, Geschichtliche Entwicklung und Theorie der Ammoniakkatalyse 920
Negelein, Erwin, s. Otto Warburg
Neumann, Bernhard, und Herbert Haebler, Hydrate des Chlorkalks 909
Reinicke, Richard, Nachtrag zur Lösung des Benzolringproblems 877
Reinicke, Richard, Neue quantitative Betrachtungen über aus der Raumgittervorstellung abgeleitete besondere Atomformen als Ursache für das räumliche Zusammentreten zu Molekül- und Kristallverbänden.
II. Sauerstoff und doppeltgebundener Kohlenstoff 880
III. Stickstoff 895
Riediger, Otto, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten (Bemerkung zu Ahmadi und Tandon, S. 471) 918
Trautz, M., August Friedrich Horstmann, Nekrolog 875
Warburg, Otto, und Erwin Negelein, Fermentproblem und Oxydation in der lebendigen Substanz 928

Alle Zuschriften, die **Schriftleitung** betreffend, und alle **Manuskripte** von Abhandlungen sind zu senden an:

Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Erich Müller, Dresden 20, Josefstraße 4.

Manuskripte auf **einseitig** beschriebenen, Zeichnungen auf **besonderen** Blättern!

Alle Zuschriften, die den **Nachrichtenteil** sowie die **Geschäftsleitung** der Deutschen Bunsen-Gesellschaft betreffen (insbesondere auch **Neuanmeldungen** von Mitgliedern usw.), sind zu senden an die

Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197

Den Autoren werden ohne weiteres **25 Sonderdrucke** kostenlos geliefert; auf besonderen Wunsch weitere Abzüge bis insgesamt 100 ebenfalls kostenlos. — Noch mehr Exemplare (also über 100 hinaus) können gegen Erstattung der Selbstkosten geliefert werden. Wünsche in bezug auf eine 25 Stück übersteigende Lieferung sind jedesmal bei Rücksendung der Korrektur direkt dem Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstraße 3 (Fernsprecher: Barbarossa 1291), mitzuteilen, der für pünktliche Erledigung rechtzeitig geäußerter Wünsche sorgt.

Digitized by Google

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE

Z. f. Elektroch. Bd. **35.** Dezember 1929. Nr. 12 (S. 875—950).

AUGUST FRIEDRICH HORSTMANN †

Am 8. Oktober schied August Friedrich Horstmann von uns, ein Bahnbrecher der Physikalischen Chemie, dessen wissenschaftliche Leistung auf immer mit ihrer Geschichte, ja mit der der ganzen exakten Naturwissenschaft verbunden bleiben wird.

An der Universität Heidelberg, der er später als o. Honorarprofessor und Geh. Hofrat angehörte, hat er, ein Mannheimer Kind, vor 64 Jahren promoviert. Und schon wenige Jahre später sind seine berühmt gewordenen Abhandlungen zur Theorie chemischer Vorgänge erschienen, die van 't Hoff später in die Klassiker der exakten Naturwissenschaften aufnahm. Darin hat er die Thermodynamik auf die chemischen Gleichgewichtszustände angewandt, vor Lord Rayleigh, dem Helmholtz irrtümlicherweise die Priorität zuschrieb. Als erster hat somit Horstmann das Entropieprinzip auf die Endzustände chemischen Geschehens anzuwenden gelehrt, zog auch als erster das Massenwirkungsgesetz zur Behandlung des Zerfalls fester Phasen in Gase heran, betrachtete gelöste Stoffe in ihrem Verhalten bereits analog den Gasen. Dabei hob er klar hervor, wie Berthelots Prinzip doch nur bedingt gelte, indem den Vorgängen mit großer Wärmetönung, also großer Änderung der inneren Struktur, größere Hemmnisse vorgelegt seien, und kennzeichnete scharf und gedankenreich die katalytischen Vorgänge.

Über seine chemisch-thermodynamischen Arbeiten schrieb W. Ostwald in seinem bekannten Lehrbuch vor 30 Jahren: „Diese Grundlegung der Affinitätslehre ist von größter Bedeutung und hat, nachdem sie lange wenig beachtet gewesen, gegenwärtig eine große und glänzende Entwicklung erfahren", eine Entwicklung, die übrigens Ostwald selbst in bezug auf Horstmanns ideenreiche Arbeiten schon 1885 vorausgesagt hatte. Daß diese Entwicklung wissenschaftlich seit dem Ende der achtziger Jahre die physikalische Chemie in den Händen von Ostwald, van 't Hoff, Arrhenius, Nernst, Tammann und zahlreichen anderen hervorragenden Forschern zu hoher Blüte führte, ist nicht weniger bekannt, wie daß die technisch-industriellen Folgen, die zuletzt auf Horstmanns bahnbrechende Untersuchungen zurückgehen, in der Ammoniaksynthese von Haber und Bosch und in der Kohleverölung von Bergius gipfeln.

Und doch mußten damals viele Jahre vergehen, ehe man sich durch die verschärften experimentellen Untersuchungen, woran sich auch Horstmann selbst rege beteiligte und die er durch seine treffende und tiefgehende Kritik vorbildlich prüfte, überzeugen ließ und Vertrauen zu den neuen wissenschaftlichen Waffen gewann, die Horstmann mit genialem Griff geschaffen hatte.

Wenn ihm ein gütiges Geschick vergönnte, daß er noch die Anerkennung seiner Leistungen, die Durchsetzung seiner Gedanken in der Wissenschaft und ihre Übertragung in die gewaltigen Taten der Industrie erlebte, so hat er doch auch bitter den Neid der Götter erfahren. Durch eine tückische Krankheit früh des Augenlichtes beraubt, ward er dadurch seiner Wirksamkeit allzu bald entzogen; ein schweres Schicksal, das er, vornehm und gütig, in Stille ertrug. Aber bis ins höchste Alter — am 20. November dieses Jahres hätte er seinen 87. Geburtstag feiern können — blieb sein Interesse für die Naturwissenschaft wach. Gern ließ er sich von den Fortschritten berichten, beklagte dann wohl, wie verwickelt jetzt die wissenschaftliche Arbeit geworden sei und verglich damit bescheiden, wie einfach sie dereinst gewesen.

Blieb ihm das Schicksal der Bahnbrecher, im Anfang wenigstens, keineswegs erspart, so sind doch Ostwalds anfangs ziemlich vereinzelt dastehender Anerkennung andere gefolgt: Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie erwählte ihn bei ihrer letzten Heidelberger Tagung 1912 zu ihrem Ehrenmitglied, die Technische Hochschule Karlsruhe hat ihn zum Ehrendoktor promoviert und andere Ehrungen sind ihm zuteil geworden.

Die ganze naturwissenschaftliche Welt kennt heute seinen Namen und wird seiner in Verehrung gedenken.

M. Trautz.

Digitized by Google

RICHARD ZSIGMONDY.

Rede an seiner Bahre von *Alfred Coehn.*

Im Namen der Freunde und der Kollegen soll ich dem Heimgegangenen ein Abschiedswort sagen. Sind wir doch, seit wir in der Studienzeit in München im gleichen Institut arbeiteten, über mehr als 40 Jahre in niemals getrübter freundschaftlicher Gesinnung einander verbunden gewesen. Schon damals in der Werdezeit ragte Richard Zsigmondy aus der Menge heraus durch seine eindrucksvolle äußere Erscheinung und durch die feine und stille Art, in der er der Wissenschaft sich näherte und persönlich sich gab. Er erschien uns damals als so eine Art Handarbeit Gottes inmitten menschlicher Fabrikware. Sein Blick wies und sein Weg führte höhenwärts. War er doch ein Zsigmondy. Den Namen haben er und seine Brüder jedem Höhenwanderer in den Alpen vertraut gemacht. Wie aber der kühnste von ihnen, der für seinen Wagemut mit dem Leben zahlen mußte, ein Buch schrieb von den Gefahren der Alpen, so hätte Richard Zsigmondy berichten können von den Fährlichkeiten, die der Weg zu den Höhen der Wissenschaft birgt. Schwere Enttäuschungen Jahre hindurch blieben ihm nicht erspart.

Nachdem er durch gewissenhaftes Studium das Einzige geschaffen hatte, was der angehende Forscher sich dadurch schaffen kann, das: „Herr, Dein Gefäß ist bereit", ward ihm das seltene Geschenk des Schicksals, durch eine glückliche Intuition etwas zu erschauen, was ihn selbst überwältigte. Wie es einen Galilei überwältigt hat, als er zuerst ein Fernrohr auf die Gestirne richtete und so als der erste Mensch Dinge sah, die nie zuvor ein menschliches Auge wahrgenommen hatte. So überwältigte ihn — wie er oft erzählte — der erste Anblick einer Goldlösung durch sein Ultramikroskop. Und er verglich den Anblick der zahllosen leuchtenden Punkte, der sich ihm da bot, dem Anblick des gestirnten Himmels.

Aber es gelang ihm nicht, sich den Menschen verständlich zu machen. Sein Vortrag vor einer großen wissenschaftlichen Versammlung blieb völlig unbeachtet, und ich erinnere mich noch, wie wir nach seinem Vortrage 1902 in Würzburg den Saal verließen und er tief bekümmert war, daß sein Enthusiasmus so ganz ohne Widerhall geblieben war.

Er aber erwies sich der Erleuchtung, die ihm geworden war, würdig. In zähester Arbeit gelang es ihm, sich durchzusetzen, zu zeigen, ein wie wirksames Werkzeug er geschaffen hatte zum Vordringen in bis dahin unbekannte Regionen. Und er erlebte es noch, daß er anerkannt wurde als der Klassiker seines Wissensgebietes. Klassiker in dem Sinne, daß er jede seiner Arbeiten bis zu den Grenzen seines Könnens vollendete. Unter jede seiner Arbeiten konnte er die Unterschrift setzen, die Jan van Eyk unter ein Bild schrieb: „Als ich kann!"

Aber dem Getümmel der Menschen wollte er fortan fernbleiben. In den Bergen Südtirols hatte er eine Besitzung erworben und dort wollte er abseits vom Streben nach Ruhm und Stellung dem Ausbau seiner Gedanken leben. Dort hatte er sein Ultramikroskop aufgestellt. Die Sonne des Südens lieferte die seiner Arbeit nötige Lichtfülle und wurde ihm der ihm dienende Genius mit der Fackel.

Aus der Idylle riß ihn der Ruf nach Göttingen. Es wurde ihm schwer, ihm zu folgen. Ich erinnere mich noch der elegischen, von der Sehnsucht nach seinen Bergen erfüllten Worte, mit denen er hier seine erste Vorlesung begann. Aber er brachte ja die beiden Gefährtinnen mit, die ihm jeden Ort zur Heimat machten: seine Gattin und seine Wissenschaft. Von ihnen beiden galt ihm das Wort: „Und geht es in die Welt hinaus, wo Du mir bist, bin ich zu Haus." Und so faßte er hier Fuß. Im Hause erblühten ihm die Töchter, an denen er mit unendlicher Liebe hing. Und in seinem Institut erwuchs ihm Erfolg auf Erfolg.

Bis auch die höchste Ehrung ihm zufiel, die heute einer wissenschaftlichen Leistung werden kann. Aber da kam auch, wie dereinst dem Bruder Bergsteiger, als er seine höchste Höhe erklommen hatte, der jähe Absturz: die Kraft zum Schaffen verließ ihn.

Arbeitslos saß er nun da, aber — zum Troste der Seinen — auch schmerzlos und zuweilen, sein Lebenswerk überdenkend, fast heiter. Von grünen Bäumen umgeben, von den Seinen umhegt, einem Enkelkinde die Hand freundlich entgegenstreckend.

Zsigmondy war kein abstrakter Denker. Er errechnete keine Wahrheit, er ergrübelte keine Theorie. Sehen, schauen, das war seine Sache. Und die Fähigkeit zu schauen blieb ihm. Wenn nicht mehr vorwärts, dann rückwärts, wenn nicht mehr zu den Höhen über sich, dann unter sich. Und wenn er nun von der erreichten Höhe ringsumher den Blick schweifen ließ wie Lynkeus der Türmer, dann sah er zu seinen Füßen ein weites Gebiet, das er als Erster urbar gemacht hatte und auf dem jetzt ein frohes Gewimmel Tätiger sich regte. Und so dürfen wir dieses Lebens Gewinn zusammenfassen in die Worte, die Goethe Lynkeus den Türmer von seiner Höhe über das weite Land hinausrufen läßt:

Ihr glücklichen Augen, was je ihr gesehn,
Es sei wie es wolle, es war doch so schön!

Digitized by Google

NACHTRAG ZUR LÖSUNG DES BENZOLRINGPROBLEMS.

Von *Richard Reinicke* in München-Laim.

Es ist ein merkwürdiges Spiel des Zufalls, daß im selben Jahre, in dem man den hundertsten Geburtstag des genialen Kekulé feiert, das alte vor 64 Jahren von ihm aufgeworfene Problem, über das man seitdem nicht viel hinausgekommen war, seine endliche und vorläufig wohl endgültige zahlenmäßige Lösung gefunden hat. Der Verfasser dieser Zeilen hat nach vergeblichen Veröffentlichungsversuchen in den einschlägigen Zeitschriften im April 1929 zunächst in kleiner Auflage im Selbstverlage, dann in wortgetreuem Abdruck in der vorliegenden Zeitschrift „Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome" bekanntgegeben und unter ausschließlicher Verwendung der alten Tetraëder-Vorstellung den unwiderleglichen Nachweis geführt, daß der röntgenometrisch ermittelte sogen. Abstand der aromatischen Kohlenstoffatome gar nichts anderes ist als die Projektion des normalen aliphatischen C-Abstandes. Im Benzolring ist also immer nur deshalb ein um $0{,}0882 \cdot 10^{-8}$ cm geringerer Atomabstand vorgetäuscht worden, weil in ihm die sechs C-Atome auf zwei verschiedene Ebenen verteilt sind.

Das bisher beschriebene, mit Hilfe von lauter gleich großen Würfelchen[1]) leicht herzustellende Benzolmodell weist in Übereinstimmung mit dem Markschen röntgenometrischen Befund[2]) zwei bzw. drei verschiedene Atombindungsarten auf. Dieses Ergebnis steht aber zweifellos im Widerspruch zu der allgemein anerkannten Grundregel der Benzolsubstitution, wonach die sämtlichen sechs Wasserstoffatome einander völlig gleichwertig sind. Die zwanglose Angleichung an dieses Erfordernis ist nun aber ohne Schwierigkeit durch einfache Drehung von vier der bisher parallel verlaufenden Atomachsen möglich, ohne daß hierdurch eine Veränderung in den gegenseitigen Lagebeziehungen der Atomschwerpunkte bedingt wäre. Das rührt daher, daß das mathematische Tetraëder drei 2-zählige Achsen besitzt, von denen im vorliegenden Falle nur eine als Atomachse fungiert.

Zum besseren Verständnis dieser Zusammenhänge wird zunächst in Fig. 1 nochmals das Methanmodell wiedergegeben mit seinen jeweils vier durch Schraffierung hervorgehobenen Wasserstoffatomen, aber abweichend von früher in seinen sechs Hauptstellungen im Raume. In *a* sieht man wieder die beiden bisher allein gezeichneten Lagen bei senkrechter Achse; a_1 und a_2 gehen ineinander über durch Drehung um 90° um die als strichpunktierter Pfeil eingezeichnete Atomachse. In *b* ist diese letztere um 90° umgelegt derart, daß sie jetzt horizontal bzw. genauer gesprochen frontal, also von rechts nach links, verläuft. Auch b_1 und b_2 lassen sich durch Drehung um 90° ineinander überführen. In *c* endlich ist die Atomachse innerhalb der Horizontalebene nochmals um 90° gegen die letzte Stellung verdreht, so daß sie jetzt sagittalen Verlauf (von vorn nach hinten zu) aufweist. Schon die Figuren lassen unmittelbar erkennen, daß die Methanwasserstoffe in den senkrecht untereinander stehenden Lagen immer dieselbe räumliche Anordnung haben. Ich empfehle aber dringendst, sich nicht mit dem bloßen Anschauen der Figuren, die doch nur ein schlechtes Surrogat sein können, zu begnügen, sondern die Modelle, wie es früher beschrieben wurde, wirklich plastisch herzustellen. Nur auf diese Weise wird es möglich sein, das Gesagte wirklich zu erfassen. Die Fabrikation ist dem Erfinder übrigens durch D.R.G.M. Nr. 1066859/42n geschützt.

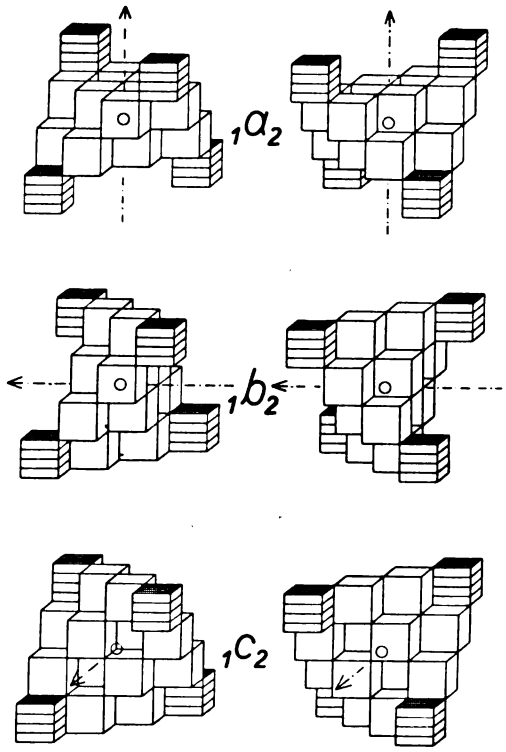


Fig. 1.
Methan in den sechs räumlichen Hauptstellungen.

Durch Vergleichen mit den sechs Ansichten der Fig. 1 ist es nicht schwer, das in Fig. 2 wiedergegebene neue, endgültige Benzolmodell räumlich richtig zu verstehen bzw. selber zusammenzukleben. Es besitzt nicht nur ein Symmetrie-

[1]) Es sei auch in diesem Zusammenhange nochmals ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß die Würfel lediglich das, wie mir scheint, bequemste Hilfsmittel zur modellmäßigen Darstellung des in Wirklichkeit tetraëdrischen Atomaufbaus darstellen. Maßgebend ist immer nur die gegenseitige Lage ihrer Schwerpunkte.

[2]) H. Mark, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 57, 1820 (1924).

Digitized by Google

zentrum, sondern auch eine (in der Figur strichpunktiert angelegte) dreizählige Symmetrieachse. Die Atomschwerpunkte sind in gewohnter Weise durch kleine Kreise angedeutet, der Gesamtschwerpunkt des Moleküls ist durch einen etwas größeren

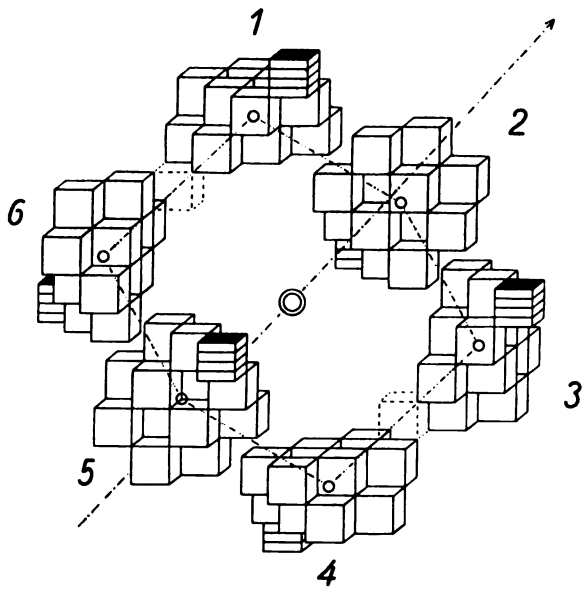


Fig. 2.
Ausführliches Benzolmodell.

Doppelkreis hervorgehoben. Die Beziehungen zwischen Fig. 1 und 2 seien im folgenden kurz durch Gegenüberstellung der einander entsprechenden Verhältnisse wiedergegeben:

2		1	
Kohlenstoff	1	Methan	a_1
"	4	"	a_2
"	2	"	c_2
"	5	"	c_1
"	3	"	b_1
"	6	"	b_2

Von den beim Kohlenstoff stets vorhandenen vier Wertigkeitsstellen ist im Benzol jeweilig nur eine einzige wirklich mit Wasserstoff besetzt. Zwei andere, nur in den beiden übersichtlichsten Stellungen in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnete sind diejenigen Valenzwürfelchen, die die Kopplung an die beiderseits benachbarten Kohlenstoffe vermitteln. Sie sind von Masse frei und werden am Modell am besten durch andersfarbige, etwa gelbe, Würfelchen wiedergegeben. Ihre Einschaltung ist nicht etwa willkürlich, sondern unumgänglich notwendig, einmal, um im vorliegenden Falle die tetraëdrische Gesamtzuordnung zu gewährleisten, sodann allgemeiner gesprochen, weil das in Fig. 1 der vorigen Abhandlung wiedergegebene universelle Aufbauprinzip es erfordert. Die vierte Wertigkeit endlich, die bei allen bisherigen Benzolformeln soviel Schwierigkeiten gemacht und zu der absonderlichen Vorstellung von den fluktuierenden Doppelbindungen Veranlassung gegeben hat, ist im Benzol selber vermöge ihrer räumlichen Lage von der beiderseitigen Nachbarschaft her abgeschirmt und kommt erst bei der Reduktion zum Hexahydrobenzol wirklich zur Besetzung. Natürlich kann gar keine Rede davon sein, daß ein solcher hydrierter Benzolring im Gegensatz zum wasserstoffärmeren Ring eben sei, wie E. Bergmann und H. Mark[1]) angeben. Nur die bei der Hydrierung neu hinzutretenden sechs Wasserstoffatome liegen, wie das Modell unmittelbar wiedergibt, in der gleichen Ebene.

Die Richtungen der sechs Kohlenstoffatomachsen treffen nicht im Ringschwerpunkt zusammen, sondern gehen um den Betrag

$$\tfrac{3}{2}\,x\cdot\sqrt{2} = 0{,}6293\cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

seitlich daran vorbei. Sämtliche Atomschwerpunkte, auch die der Wasserstoffe, behalten im neuen Modell genau dieselbe räumliche Lage, die sie im alten hatten. Die früheren Abstandsbetrachtungen gelten also unverändert auch für das gegenwärtige, vollkommenere Modell. Dieses besitzt aber gegenüber seinem Vorläufer den ganz wesentlichen Vorteil, daß es hochsymmetrisch gebaut ist und lauter untereinander gleichwertige Kohlenstoffe, sowie ihrer Lage nach ebenso gleichwertige Wasserstoffe enthält. Damit entfallen die früheren künstlichen Einschränkungen hinsichtlich der Substitutionsfrage, und das Modell genügt damit in der Tat restlos allen in dieser Beziehung zu stellenden Anforderungen.

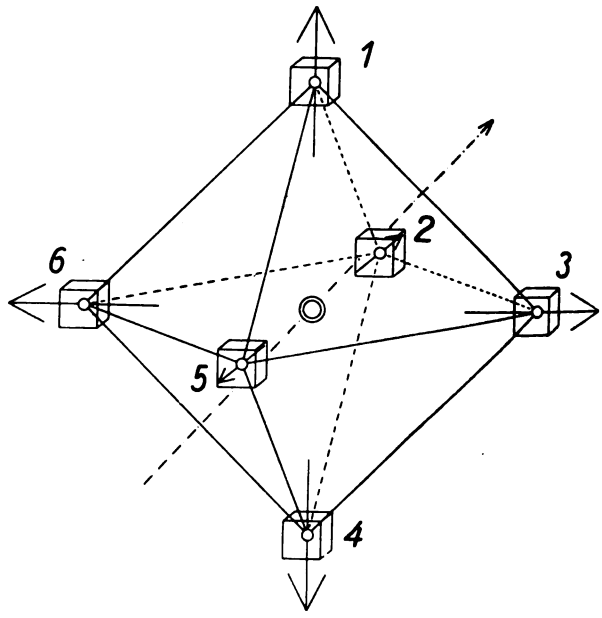


Fig. 3.
Benzol-Wasserstoffoktaëder.

Die Verlagerung der Achsen der C-Atome zieht natürlich eine entsprechende Drehung der Achsen

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **62**, 750 (1929).

Digitized by Google

der H-Atome nach sich. Während in der früheren Fig. 16, die die gegenseitige Lage der H-Atome besonders darstellt, alle Atomachsen parallelen Verlauf aufweisen, erscheinen sie in der verbesserten Fig. 3 der laufenden Arbeit in der räumlich richtigen, durch die Pfeile angedeuteten polaren Lage. Im Gegensatz zu den Kohlenstoffachsen treffen die Verlängerungen aller Wasserstoffatomachsen in der Mitte zusammen, und zwar ist dieser Punkt zugleich der Schwerpunkt des Gesamtmoleküls. Ein sorgfältig zusammengeklebtes Modell läßt sich also auf einer horizontalen Fläche auf einem einzigen Wasserstoffwürfelchen stehend ausbalancieren, und es ist vollkommen gleichgültig, welches von den sechsen man dabei auswählt.

Hierdurch werden die Substitutionsbeziehungen unserer Anschauung ganz wesentlich näher gebracht. Es wird ohne weiteres verständlich, daß es drei und nur drei Disubstitutionsprodukte gibt usw. Die bekannte Erfahrungstatsache, daß eine bereits an den Benzolkern angefügte Gruppe einen weiteren Substituenten entweder vorzugsweise in die o- und p-Stellung oder anderseits in die m-Stellung dirigiert, bekommt erst jetzt modellmäßig ihren tiefen Sinn. Die betreffenden Verhältnisse sollen später ausführlicher erörtert werden. Schon jetzt kann allgemein angedeutet werden, daß natürlich nur die m-Substituenten auf derselben Molekülseite liegen. Das Problem der sterischen Hinderung wird in Zukunft eine ganz andere Rolle als bisher zu spielen berufen sein. In vielen Fällen läßt sich genau verfolgen, daß und wie einer Substitution eine Anlagerung als Zwischenstadium vorangeht, wie wohl schon Kekulé es zuerst behauptet hat.

Das neue Benzolmodell zieht sofort eine wichtige Konsequenz für das Naphthalin nach sich, das etwas abweichend von der früheren Darstellung in Fig. 4 wiedergegeben ist. Die beiden orthokondensierten Ringe können nämlich unmöglich die gleichen Spannungsverhältnisse aufweisen, wie das deutlich in der Figur zum Ausdruck kommt, in der nur der links gelegene Ring dem stabileren Benzolsystem der Fig. 2 völlig entspricht. Damit finden längst bekannte Beziehungen ihren natürlichen Ausdruck, die u. a. in der Hydrierung vorzugsweise des einen Ringes zum 1·4-Dihydronaphthalin sowie zum 1·2-3-4-Tetrahydronaphthalin und anderseits in dem Aufbrechen nur eines Ringes bei der Oxydation zur Phthalsäure als Endprodukt in die Erscheinung treten. Die von R. Willstätter und E. Waser[1]) vorgeschlagene unsymmetrische Naphthalinformel war natürlich völlig willkürlich und mit den Isomerieverhältnissen nicht im Einklang.

Zum Schluß sei noch auf das in Fig. 5 dargestellte allereinfachste Benzolmodell hingewiesen, das die wahren Verhältnisse schon recht gut wiedergibt. Das reguläre Sechseck ist eine dünne Glasscheibe, auf deren eine Seite die ausgezogenen Flächen der regulären Tetraëder 1, 3, 5 aufgeklebt sind, während auf die andere Seite die gestrichelt angelegten Flächen 2, 4, 6 von drei weiteren Papptetraëdern aufgesetzt sind. Die sechs Benzolwasserstoffe sitzen in den von der Glasscheibe abgewendeten Spitzen der sechs Tetraëder. Sie bilden in der Tat die Ecken eines regulären Oktaëders. Die aneinander stoßenden Ecken der zum Ring angeordneten gleichseitigen Dreiecke sind die Valenzstellen, die die Aneinanderkopplung der einzelnen Kohlenstoffatome vermitteln. In den Ecken des großen regelmäßigen Sechsecks endlich liegen die beim Benzol unterdrückten vierten Valenzen, deren Besetzung das Hexahydrobenzol ergibt.

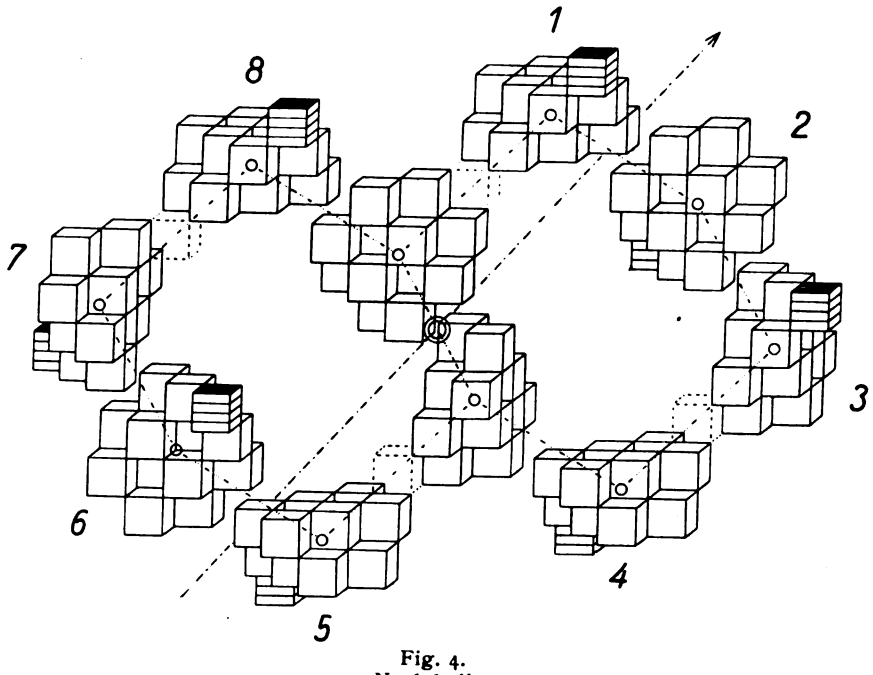


Fig. 4.
Naphthalin.

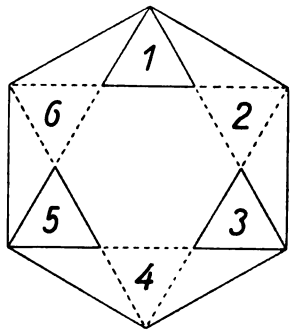


Fig. 5.
Vereinfachtes Benzolmodell.

[1]) Ber. **44**, 3430 (1911).

Digitized by Google

Wer dieses vereinfachte Benzolmodell in einem bestimmten Maßstabe herstellen will, sei daran erinnert, daß die Oktaëderkante in Fig. 3 gemäß den früheren Ausführungen die Länge

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5171 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

hat und daß in Fig. 5 die Seite der gleichseitigen Dreiecke natürlich halb so lang sein muß, also

$$3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2586 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Aus einem rechtwinkligen Dreieck mit der Kathete $3x \cdot \sqrt{2}$ und der Hypotenuse $6x \cdot \sqrt{2}$ berechnet sich die andere Kathete y als Seite der sechseckigen Glasscheibe zu

$$y = 3x \cdot \sqrt{6} = 2{,}180 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Man arbeitet also beispielsweise im Maßstab 1 Milliarde : 1, wenn man die Seite der auszuschneidenden regulär-sechseckigen Glasscheibe gleich

21,8 cm

wählt und die Kante der beiderseits aufzuklebenden Papptetraëder zu

12,6 cm.

(Eingegangen 7. August 1929.)

NEUE QUANTITATIVE BETRACHTUNGEN ÜBER AUS DER RAUMGITTERVORSTELLUNG ABGELEITETE BESONDERE ATOMFORMEN ALS URSACHE FÜR DAS RÄUMLICHE ZUSAMMENTRETEN ZU MOLEKÜL- UND KRISTALLVERBÄNDEN.

II. SAUERSTOFF UND DOPPELTGEBUNDENER KOHLENSTOFF.

Von *Richard Reinicke* in München-Laim.

Eine Zeitlang hatte es den Anschein, als ob die auf die Erklärung der Strahlungserscheinungen gegründete moderne Atomphysik auch eine völlige Umwälzung der altbewährten chemischen Anschauungen über Molekülbau herbeiführen würde. Die hoch gespannten Erwartungen der theoretischen Physiker, die schon mit einer gewissen Geringschätzung auf die Chemiker herabzusehen begannen, haben sich jedoch nicht erfüllt. Die Strahlungsphysik ist vielmehr auf einem Standpunkt angelangt, der für die unbedingt auf Anschauung angewiesene chemische Forschung kaum noch Wert besitzt insofern, als er ihr nicht erfolgreich neue Wege zu weisen vermag.

Angesichts dieses Tatbestandes erachtet der Verfasser die Gelegenheit günstig zur Wiederaufnahme der längst überwunden geglaubten Bestrebungen von van 't Hoff. Das Ziel aller naturwissenschaftlichen Erkenntnis liegt doch schließlich in der Vereinfachung, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die einfachstmögliche Darstellung auch die zweckmäßigste sein wird.

Es ist eigentlich erstaunlich, daß die neuere Atombauforschung nicht der nächstliegenden Weg eingeschlagen hat, nämlich in Anknüpfung an die röntgenographisch gewonnene Raumgittervorstellung. Der Verfasser hat diesen Weg erstmalig beschritten in seinen „Neuen quantitativen Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome“ [1]). Hierzu kommt ein „Nachtrag zur Lösung des Benzolringproblems“ [2]). Es hat sich bei seinen weiteren Untersuchungen immer deutlicher gezeigt, daß die aus einem exakten experimentellen Befund errechnete Größe

$$x = 0{,}2966 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

eine ganz universelle Bedeutung besitzt und bei sämtlichen Atomen wiederkehrt. Im folgenden soll die Ausdehnung der begonnenen Betrachtungen zunächst auf den Sauerstoff erfolgen und im Anschluß daran eine Ergänzung zum Kohlenstoff gegeben werden.

Der Sauerstoff steht im periodischen System der Elemente gerade in der Mitte zwischen dem Kohlenstoff und dem Edelgas Neon. Es liegt daher nahe, seinem Atom einen Aufbau zuzuschreiben, der gewissermaßen am einen Pol noch Kohlenstoff, am anderen aber bereits Neon ist. Fig. 1 gibt das Modell für die zwölf hauptsächlichen Raumstellungen wieder; die schraffierten Würfel hat man sich jedoch zunächst noch wegzudenken. Die Zahl der freien Wasserstoffvalenzen erscheint gegenüber dem Kohlenstoff hier beim Sauerstoff in Übereinstimmung mit der Erfahrung auf die Hälfte reduziert, da ja am einen Pol die beim Kohlenstoff noch freien Ecken schon primär durch Neonorthonen besetzt sind. Das Eintreten von Wasserstoffatomen in die beiden noch zur Verfügung stehenden Valenzecken aber führt zum Wassermolekül, das also die Fig. 1 eigentlich darstellt. In den vier Lagen von *a* steht die polare Pfeilachse senkrecht; in *b* und *c* verläuft sie horizontal, und zwar in *b* frontal (von links nach rechts bzw. umgekehrt), in *c* sagittal (von vorn nach hinten bzw. von hinten nach vorn). Die Hauptstellungen werden hier deswegen so ausführlich wiedergegeben, weil ihr richtiges Erfassen zum Verständnis der späteren, komplizierteren Figuren unbedingt erforderlich ist. Es wird dort durch geeignete Buchstabenbenennung wiederholt auf die Fig. 1 zurückgegriffen werden. Der ursprüngliche Kohlenstoffschwerpunkt ist als gestrichelter Kreis eingezeichnet, der neue Sauerstoffschwerpunkt als ausgezogener Kreis eingetragen. Wenn man nämlich annimmt, daß auch innerhalb des Orthonengefüges noch die gewöhnlichen mechanischen Gesetze über die Zusammensetzung von Kräften ihre

[1]) Zuerst veröffentlicht im Selbstverlage April 1929, danach bis auf den letzten Abschnitt unverändert abgedruckt in der Zeitschr. Elektrochem. **35**, 780 (1929).

[2]) Ztschr. Elektrochem. Vorliegendes Heft, S 877.

Digitized by Google

Gültigkeit haben — und daran zu zweifeln liegt vorerst keine Veranlassung vor — so beträgt der Abstand zwischen dem alten und dem neuen Schwerpunkt aus naheliegenden geometrischen Gründen

$$\frac{3}{8}\,x = 0{,}1112 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die späteren quantitativen Befunde werden die Zulässigkeit dieses Schlusses bestätigen. Das ist ein wesentlicher Vorteil der neuen Atommodelle gegenüber den früheren, bei denen man Raum und Zeit und zum Schluß sogar die gewöhnliche Kausalität auszuschalten gezwungen war, weil sie zu unangenehmen Konsequenzen führten.

Unser in Fig. 1 dargestelltes Wassermodell besitzt die von Physik und Chemie übereinstimmend geforderte „winkelförmige" Molekülgestalt. Der Winkel, den die beiden Wasserstoffe mit dem Sauerstoff einschließen, ist natürlich wegen der Schwerpunktsverlagerung nicht mehr der Tetraëdernormalenwinkel. Er berechnet sich vielmehr wegen der Beziehung

$$\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{3}{2}\,x \cdot \sqrt{2}}{\frac{15}{8}\,x} = \frac{4}{5}\cdot\sqrt{2}$$

$$\text{zu } \alpha = 97^0\ 3{,}'2,$$

ist also wesentlich kleiner als der Kohlenstoffvalenzwinkel.

Während noch W. Kossel[1]) angenommen hatte, daß die drei Atome des Wassermoleküls symmetrisch auf einer geraden Linie angeordnet seien, wiesen bekanntlich bereits im selben Jahre Rubens und Hettner[2]) auf Grund des Rotationsspektrums des Wasserdampfes nach, daß dieses Schema nicht in Frage kommen könne. Hettner[3]) führte dann theoretisch die Bjerrumsche Theorie[4]) weiter, wonach die Absorptionsstreifen durch Rotationen der Moleküle um ihre Hauptträgheitsachsen zu erklären sind, und an ihn wiederum knüpfte A. Eucken[5]) an und kam ebenfalls zu einer „ziemlich stark eingeknickten" Molekel.

Ein völlig anderer Ausgangspunkt, nämlich die Untersuchung kristallinisch-flüssiger Substanzen, hatte auch D. Vorländer[6]) zu dem Ergebnis geführt, daß der Sauerstoff im Wasser winkelförmig gerichtete Valenzen haben müsse. In der an seinen Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Nauheim 1920 anschließenden Diskussion machte u. a. P. Debye darauf aufmerksam, daß die Unsymmetrie des Wassers auch anders physikalisch begründet erscheine, nämlich durch die nachgewiesene Existenz ausgesprochenen Dipolcharakters. Hierauf wird

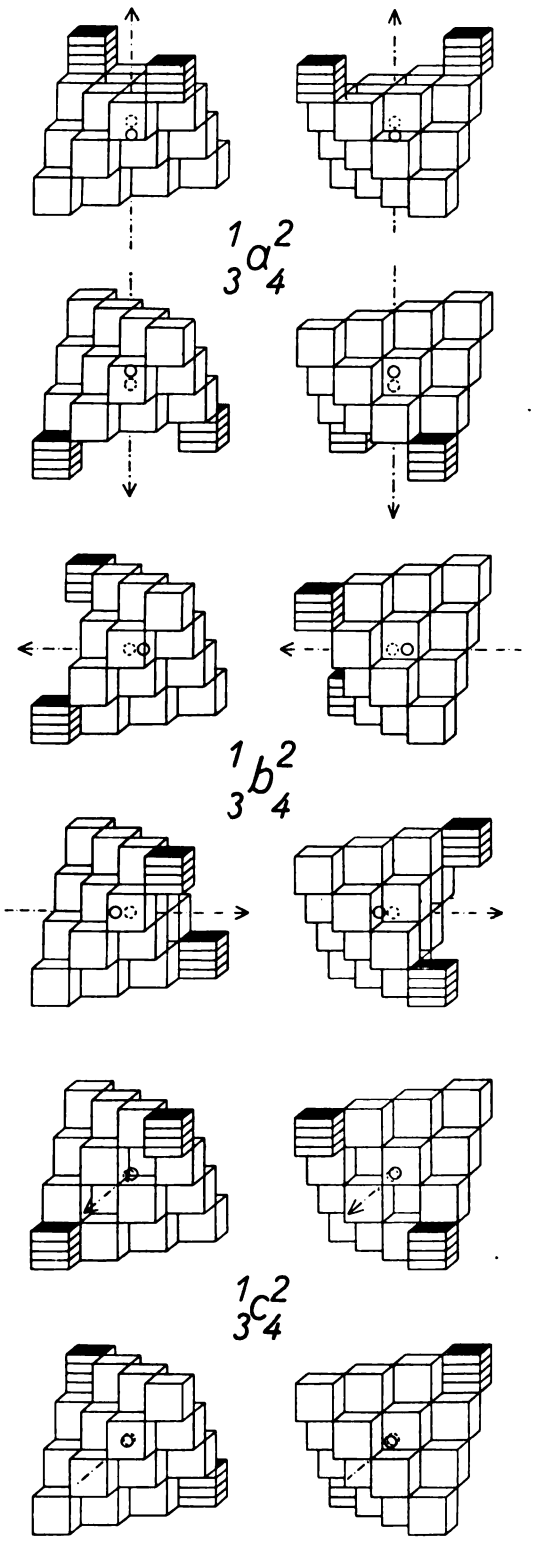


Fig. 1.
Wassermolekül bzw. Sauerstoffatom in den zwölf räumlichen Hauptstellungen.

[1]) Ann. d. Phys. **49**, 229 (1916).
[2]) Verh. d. deutsch. physikal. Ges. **18**, 154 (1916).
[3]) Ann. d. Phys. **55**, 545 (1918).
[4]) Verh. d. deutsch. physikal. Ges. **16**, 739 (1914).
[5]) Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **16**, 407 (1920); Zeitschr. physikal. Chem. **100**, 159 (1922).
[6]) F. H. Weber, Diss. Halle 1914; Physikal. Zeitschr. **21**, 590 (1920).

Digitized by Google

in der vorliegenden Arbeit etwas später an geeigneter Stelle zurückzukommen sein. F. Rinne erinnerte damals daran, daß die ausgeprägte Winkelform der Wasserstruktur nach den Braggschen Untersuchungen[1]) für Wasser als Eis nicht unwahrscheinlich sei. Später konnte D. Vorländer[2]) bereits schätzungsweise angeben, daß der Winkel am Sauerstoff ebenso groß oder spitzer sein müsse, als der Valenzwinkel am Kohlenstofftetraëder.

Ferner sei erwähnt, daß F. Hund[3]) durch theoretische Erwägungen auf Grund der Polarisationsfähigkeit des Sauerstoffatoms zu dem Ergebnis gekommen ist, daß im Wasser eine dreieckige Anordnung der Atome vorliegen müsse. Er gibt allerdings für die Atomabstände Werte an, die sich nicht im Einklang mit meinen eigenen befinden. Anderseits gelangt er aber in der an erster Stelle zitierten Arbeit zu dem zweifellos falschen Schluß, daß für Benzol eine Strukturformel die einzig mögliche sei, in der alle sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Weiter behauptet er, es sei auf Grund seiner Überlegungen nicht möglich, die Struktur des Diphenyls und seiner Derivate durch eine einfache räumliche Anordnung darzustellen. Ich selber habe in meiner Benzolarbeit gezeigt, daß dies sehr wohl möglich ist. Hund gibt fürs Wasser an:

$$O—H:\ 1{,}03 \cdot 10^{-8}\ cm$$
$$H—H:\ 1{,}09 \cdot 10^{-8}\ cm$$

Aus meinem Modell berechnet sich dagegen:

$$H — H:\ 3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\ cm,$$

und aus der Beziehung

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\frac{3}{2} x \cdot \sqrt{2}}{d}$$

$$O — H:\ d = 0{,}8399 \cdot 10^{-8}\ cm.$$

Die Unterschiede sind auf die Zugrundelegung eines anderen Winkels zurückzuführen. Welche Willkür in dieser Beziehung noch herrscht, geht daraus hervor, daß die einen[4]) einfach den ungefähren Tetraëderwinkel 110^0 übernehmen, während andere[5]) sich für $\alpha = 64^0$ entscheiden. Auf diesem letzten Wert beruhen auch die oben von Hund berechneten Zahlen. Gerade für diesen Winkel aber weisen A. Eucken und L. Meyer[6]) neuerdings nach, daß er mit den experimentellen Befunden über Dipolmomente unvereinbar sei.

Hier kann nach meinem Dafürhalten in erster Linie durch die Ultrarotanalyse eine Entscheidung herbeigeführt werden. Ein indirekter Beweis für die Richtigkeit des von mir berechneten Winkels und der übrigen sich daraus ergebenden Dimensionen liegt, wie später beim Formaldehyd noch mitzuteilen sein wird, bereits vor.

Das in Fig. 1 dargestellte Sauerstoffatom umfaßt seinem Atomgewicht 16 entsprechend ebenso viele Orthonenwürfel, die in Übereinstimmung mit der Ordnungszahl zu 8 Paaren zusammengefaßt sind. Wenn W. F. Giauque und H. L. Johnston[1]) neuerdings aus Beobachtungen an den Absorptionsbanden den Schluß ziehen zu dürfen glaubten, daß auch ein Sauerstoffisotop der Masse 18 existiere, so sei demgegenüber auf die Gegenbeweisführung von F. W. Aston[2]) verwiesen.

Auf die Polymerisation des Wassermoleküls zu Komplexen[3]) wird in anderem Zusammenhange zurückzukommen sein. Vorläufig sei nur soviel erwähnt, daß unser Modell ganz bestimmte Rückschlüsse auf die Existenz der auch nach Tammann möglichen Form $(H_2O)_6$ gestattet.

Während somit beim Wasser trotz der Einfachheit seines Baues noch manche Frage offen bleibt, stehen wir auf experimentell wesentlich sichererem Boden bei dem gleichfalls drei Atome umfassenden Molekül des Kohlendioxyds. Da der Kohlenstoff im ganzen vier und jedes von den beiden Sauerstoffatomen an unseren Modellen in genau demselben Abstand zwei freie Valenzstellen hat, so liegt nach den früher beim Kohlenstoff gemachten Erfahrungen die in Fig. 2 gezeichnete Kombination

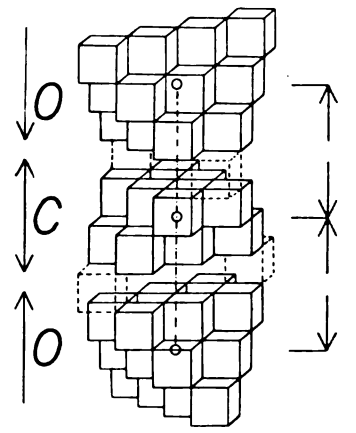


Fig. 2.
Kohlendioxyd.

sehr nahe. Es ist die „Stäbchenform", für und wider die in der wissenschaftlichen Literatur schon viel gestritten worden ist. Die Valenzwürfelchen sind gestrichelt eingezeichnet. Sie bleiben unbesetzt. In unserem Kohlendioxydmodell liegt also das Kohlenstoffatom genau in der Mitte zwischen den

[1]) Bragg and Bragg, X-Rays and Crystal Structure, 4th Edition, London 1924.
[2]) Zeitschr. physikal. Chem. **105**, 211 (1923).
[3]) Zeitschr. Physik **31**, 81 (1924); **32**, 1 (1925).
[4]) J. Piccard, Helv. chim. acta **7**, 800 (1924); K. L. Wolf, Zeitschr. physikal. Chem. (B) **3**, 128 (1929).
[5]) W. Heisenberg, Zeitschr. Elektrochem. **26**, 196 (1924).
[6]) Physikal. Zeitschr. **30**, 400 (1929).

[1]) Physikal. Ber. **10**, 1093 (1929).
[2]) Nature **123**, 488 (1929).
[3]) G. Tammann, Zeitschr. anorgan. Chem. **158**, 1 (1926).

Digitized by Google

beiden Sauerstoffen und ist von jedem derselben um die Strecke

$$3\frac{3}{8}x = 1{,}0011 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

entfernt. Der Abstand der beiden im Molekül vereinigten Sauerstoffatome beträgt das Doppelte, also

$$6\frac{3}{4}x = 2{,}0022 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

An dem Modell ist besonders bemerkenswert, daß die Vorstellung des Kohlenstofftetraëders ganz streng gewahrt ist und dabei dennoch alle drei Atome in gerader Linie aneinandergereiht sind — eine Möglichkeit, an die man früher überhaupt nicht gedacht hat[1]).

Vergleichen wir nun unseren Abstandswert mit den nach verschiedenen Methoden gewonnenen experimentellen Befunden. Aus den Banden im ultraroten Spektrum hat wohl zuerst A. Eucken[2]) das Trägheitsmoment des gasförmigen CO_2 ermittelt und daraus den Schluß gezogen, daß das Kohlensäuremolekül, im Gegensatz zu dem des Wassers, eine verhältnismäßig gestreckte, geradlinige Gestalt besitzen müsse. Er stellt es als wahrscheinlich hin, daß das C-Atom sich nahezu in der Mitte der Verbindungslinie der beiden O-Atome befindet. Die gegenseitige Entfernung der letzteren betrage etwa

$$2{,}0 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Später von Cl. Schaefer und B. Philipps[3]) nach demselben Verfahren angestellte genauere Messungen ergaben für den Abstand C—O im Kohlendioxydmolekül den Wert

$$1{,}02 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Beide Autoren glaubten sich aber aus dem Auftreten von drei ultraroten Eigenfrequenzen zu der zwingenden Schlußfolgerung berechtigt, daß die CO_2-Molekel ein ebenes gleichschenkliges Dreieck mit dem Winkel 150° an der Spitze bilden müsse. Auch Dennison[4]) trat für das gewinkelte Modell ein. Barker hingegen[5]) meinte, daß eher eine gestreckte Form mit dem experimentellen Tatbestand vereinbar sei. In einer späteren Veröffentlichung trat auch A. Eucken[6]) dieser Auffassung bei und meinte, die Ergebnisse von Schaefer und Philipps wären sehr wohl mit der Annahme einer völlig gestreckten Gestalt des Moleküls vereinbar. Insgesamt ergäbe sich für die Stabform eine erheblich grössere Wahrscheinlichkeit als für die gewinkelte.

Elektrostriktionsmessungen von Kliefoth[7]) ließen diesen für das gewinkelte Modell eintreten. H. A. Stuart[1]) wies jedoch darauf hin, daß sich aus dessen Ergebnissen ganz im Gegenteil das elektrische Moment Null und damit die gestreckte Molekel mit großer Sicherheit ableiten lasse.

Untersuchungen über den Grenzwert der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen[2]) führten fast zwingend zu der gestreckten Gestalt.

Mit Hilfe der Debyeschen Dipoltheorie[3]) kann man gleichfalls eine Entscheidung über die Gestalt eines Moleküls treffen. Messungen dieser Art sind für das CO_2 meines Wissens zuerst von M. Jona[4]) vorgenommen worden. Sie wurden dann nach einer verbesserten Methode von H. Weigt[5]) wiederholt. H. Riegger[6]) berücksichtigte auch tiefe Temperaturen und fand gleichfalls ein merkliches, wenn auch sehr kleines Dipolment. C. T. Zahn[7]) ermittelte mit einem nochmals verfeinerten Verfahren einen wesentlich kleineren Wert, der nur wenig von Null verschieden war; innerhalb der Fehlergrenzen lag auch der Nullwert und wurde von Zahn selber als am wahrscheinlichsten angesehen. Eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit wurde durch H. A. Stuart[8]) vorgenommen mit dem Endergebnis, daß tatsächlich kein Dipolmoment existiert, wir also mit Sicherheit sagen dürfen, das CO_2-Molekül habe die gestreckte Stäbchenform. Eine anders ausgefallene Untersuchungsreihe von H.-J. v. Braunmühl[9]) konnte Stuart als irrig nachweisen. Ebenso wurde von K. L. Wolf[10]) aus der von O. Fuchs[11]) berechneten Dispersionskurve des CO_2 eindeutig auf die lineare Gestalt des Moleküls geschlossen.

Für festes Kohlendioxyd liegt eine ganze Reihe von röntgenographischen Gitterbestimmungen vor. W. H. Keesom und J. de Smedt[12]) fanden für den Abstand C—O

$$1{,}055 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

sowie die gestreckte Form, während E. Pohland und H. Mark[13]) zunächst die Zahlenangabe

$$1{,}59 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

machten, die sie aber später[14]) widerriefen und auf

$$1{,}1 \text{ bis } 1{,}15 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

richtigstellten. Sie erklärten dabei, die Differenz gegen früher sei im wesentlichen auf verschiedene

[1]) v. Weinberg, Zeitschr. Elektrochem. **31**, 534 (1925) Diskussion.
[2]) Zeitschr. physikal. Chem. **100**, 159 (1922).
[3]) Ztschr. Physik **36**, 641 (1926).
[4]) Phil. Mag. **7**, 1195 (1926).
[5]) Astrophys. Journ. **55**, 391 (1922).
[6]) Ztschr. Physik **37**, 714 (1926).
[7]) Ztschr. Physik **39**, 402 (1926).
[1]) Ztschr. Physik **47**, 457 (1928).
[2]) A. Eucken, Ztschr. Physik **37**, 714 (1926); E. Donath, Ztschr. Elektrochem. **32**, 316 (1926).
[3]) Handb. d. Radiol. **6**, 597 (1925).
[4]) Physikal. Ztschr. **20**, 15 (1919).
[5]) Physikal. Ztschr. **22**, 643 (1921).
[6]) Ann. d. Physik **59**, 753 (1919).
[7]) Physical Rev. **27**, 455 (1926).
[8]) Physikal. Ztschr. **47**, 457 (1928).
[9]) Physikal. Ztschr. **28**, 141 (1927).
[10]) Ztschr. physikal. Chem. **131**, 90 (1928).
[11]) Ztschr. Physik **46**, 519 (1928).
[12]) Proc. Amst. Ac. **27**, 839 (1924).
[13]) Ztschr. Krist. **61**, 293 (1925).
[14]) Ztschr. Krist. **64**, 113 (1926).

Digitized by Google

Auslegung der Messungsergebnisse zurückzuführen. Im selben Jahre fand H. Krüner[1]) den Atomabstand

$$1{,}05 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Damit ist die gestreckte Molekülgestalt wohl als absolut gesichert anzusehen, und unser Modell befindet sich damit auch zahlenmäßig recht gut im Einklang.

Es liegt natürlich außerordentlich nahe, die soeben für das CO_2 bewährt gefundenen Wechselbeziehungen zwischen drei Atomen auf das Sauerstoffmolekül sinngemäß zu übertragen und diesem die in Fig. 3 wiedergegebene Form zuzuschreiben.

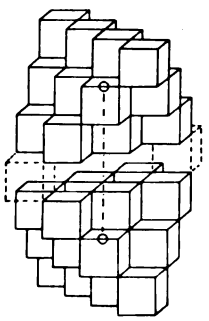


Fig. 3.
Sauerstoffmolekül.

Der Abstand beider Schwerpunkte würde in diesem Falle

$$3\tfrac{3}{4}\,x = 1{,}1124 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

betragen. W. Ossenbrüggen[2]) hat demgegenüber aus den Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls das Trägheitsmoment berechnet und den Atomabstand daraus zu

$$1{,}201 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

festgestellt.

Die Analogie zum Modell des Kohlendioxyds ist übrigens gar nicht so sehr weitgehend, wie es im ersten Augenblick den Anschein hat. Sie erstreckt sich nämlich nur auf das die Valenzstellen tragende Ende der polaren Atomachsen. Die neonähnlichen Pole sind dagegen beim CO_2, ganz wie beim Neon selber, um 90^0 gegeneinander versetzt, während diese Kanten beim Sauerstoffmolekül der Fig. 3 einander parallel verlaufen. Möglicherweise liegen gerade hierin die besonderen paramagnetischen Eigenschaften des O-Moleküls begründet, um so mehr, als sich beim Aufbau des Eisenatoms nach denselben Prinzipien ähnliche Verhältnisse vorfinden. Es wäre denkbar, daß der eigentümliche Widerstreit zwischen der durch die aneinanderstoßenden Valenzstellen bedingten Konstellation und der dadurch bezüglich der Außenkanten geschaffenen Zwangslage besondere Eigenschaften der in die gegenseitige Verlängerung fallenden Atomachsen zur Folge hat und diese besonders leicht zu einer Rotationsachse werden läßt. Beim etwas später zu erörternden Äthylen kehren fast genau die gleichen Umstände wieder, und bekanntlich zeichnet sich auch diese Verbindung durch besondere paramagnetische Eigenschaften aus. Nebenbei bemerkt, liegt zudem bei beiden Gasen der Molekülschwerpunkt genau in der Mitte des massefreien Valenzquerschnitts.

Die Aldehyde sollen in die gegenwärtige Betrachtung einbezogen werden, weil hier wichtige Zahlenbefunde vorliegen, die unsere modellmäßige Gesamtauffassung sehr zu stützen geeignet sind. Fig. 4 stellt den Formaldehyd dar. Er ist gewissermaßen CO_2, bei dem ein O abgekappt worden ist, wohingegen als Ersatz dafür in den freigewordenen beiden C-Valenzecken die zwei durch Schraffierung gekennzeichneten Wasserstoffe eingetreten sind. Anderseits kann man sich den Formaldehyd am Modell in der Weise vom Methan abgeleitet denken, daß in diesem zwei Wasserstoffe durch die beiden Valenzen eines Sauerstoffatoms ersetzt worden sind. Damit wäre die Entstehung von Formaldehyd bei unvollständiger Verbrennung von Methan gut vereinbar.

In dem Modell der Fig. 4 beträgt die Entfernung C—O genau wie beim CO_2

$$3\,\tfrac{3}{8}\,x = 1{,}0011 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

und die beiden Wasserstoffatome sitzen in bezug auf den Schwerpunkt des Kohlenstoffs natürlich unter dem Tetraëderwinkel

$$\alpha = 109^0\,28',2,$$

und zwar in der Entfernung

$$\tfrac{3}{2}\,x \cdot \sqrt{3} = 0{,}7707 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

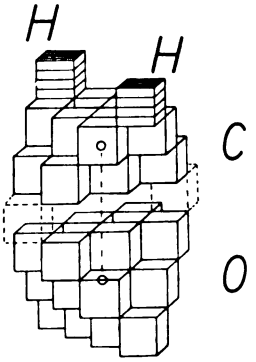


Fig. 4.
Formaldehyd.

von diesem. Ihr gegenseitiger Abstand beträgt ganz wie beim Methan selber

$$3\,x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

V. Henri und S. A. Schou[1]) haben aus dem ultravioletten Absorptionsspektrum des Formaldehyddampfes gleichfalls auf ein Y-förmiges Molekül geschlossen, für dessen Dimensionen sie aber folgende Angaben machen:

$$\text{H—H}: 1{,}38 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$
$$\text{C—O}: 1{,}09 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$
$$\text{C—H}: 1{,}3\ \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Dieser Berechnung ist jedoch der etwas willkürliche Winkelwert $\alpha = 90^0$ zugrunde gelegt.

Am 11. April 1929 teilte ich Henri mit, der Winkel betrage nach meinem Modell

$$109^0\,28',2$$

und erhielt daraufhin am 8. Mai 1929 die briefliche Antwort, daß unter Annahme dieses Winkels auf Grund der Spektren der Abstand

$$\text{C—H ungefähr } 0{,}80 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

sei, also vollständig übereinstimmend mit meinem Wert. Der von mir zu

$$1{,}2585 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

angegebene Abstand H—H sei dann

$$1{,}3 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

[1]) Ztschr. Krist. **63**, 275 (1926).
[2]) Ztschr. Physik **49**, 167 (1928).

[1]) Ztschr. Physik **49**, 774 (1928).

Digitized by Google

also sei auch hier eine völlige Übereinstimmung vorhanden. Über die Verhältnisse beim Formaldehyd selber hinausgehend liegt in diesen experimentell ermittelten Zahlen eine außerordentlich wichtige Bestätigung für die Richtigkeit meines Methanmodells, die auf direktem Wege bisher nicht zu erlangen war. Die Übereinstimmung ist um so höher einzuschätzen, wenn man bedenkt, daß die Bestimmung von Trägheitsmomenten aus den Banden mit verhältnismäßig großer Unsicherheit behaftet ist.

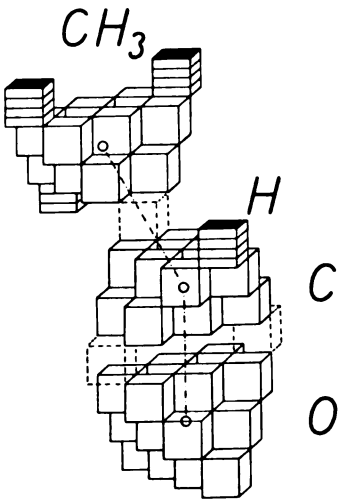


Fig. 5.
Acetaldehyd.

Der Acetaldehyd (Fig. 5) sei nur der Vollständigkeit halber beigefügt. Die strichpunktiert angelegte Verbindungslinie der Schwerpunkte der drei großen Atome erscheint hier im Gegensatz zum CO_2 gewinkelt. Der Knickungswinkel läßt sich aus

$$\operatorname{tg}(180^0 - \alpha) = \frac{3x \cdot \sqrt{2}}{3x} = \sqrt{2}$$

errechnen zu

$$\alpha = 125^0\,15',9.$$

Die Entfernung C—C ist natürlich die Diamantkonstante

$$3x \cdot \sqrt{3} = 1{,}5414 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

und der Abstand C—O ist der nämliche wie im Formaldehyd, also

$$3\tfrac{3}{8}x = 1{,}0011 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Der Aldehydwasserstoff endlich sitzt in der Entfernung

$$\tfrac{3}{2}x \cdot \sqrt{3} = 0{,}7707 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

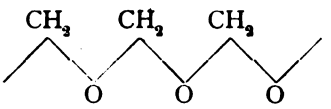
von seinem zugehörigen Kohlenstoff und anderseits in dem als Hypotenuse in einem rechtwinkligen Dreieck mit den Katheten $\frac{3}{2}x$ und $\frac{9}{2}x \cdot \sqrt{2}$ zu berechnenden Abstande

$$\tfrac{3}{2}x \cdot \sqrt{19} = 1{,}9395 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

von dem Methylkohlenstoff.

Eine Nachprüfung dieser Daten muß mit Hilfe des Absorptionsspektrums möglich sein.

Bekanntlich besitzen alle Aldehyde große Neigung zur Polymerisation. H. Staudinger[1]) hat bei der Untersuchung der Polyoxymethylene, der Polymerisationsprodukte des Formaldehyds, gefunden, daß sie Zickzackketten von gegen 100 Gliedern und folgender Konstitution enthalten:



Als Abstand zwischen je zwei aufeinanderfolgenden O-Atomen gibt er an

$$1{,}9 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Fig. 6 veranschaulicht einen Ausschnitt aus einer solchen Aneinanderreihung mit Hilfe unserer C- und O-Modelle. Unten in der Zeichnung liegen jeweils die Sauerstoffe, oben die Methylengruppen mit ihren in der üblichen Weise durch Schraffierung hervorgehobenen Wasserstoffatomen. Die Verbindungslinien der einzelnen Schwerpunkte zeigen deutlich den von Staudinger und anderen Autoren angegebenen Zickzackverlauf. Die Valenzwürfel sind wie früher gestrichelt eingetragen. Der Abstand zwischen je zwei nächstbenachbarten Sauerstoffen (und ebenso natürlich Kohlenstoffen) müßte, wenn die Darstellung den wahren Sachverhalt wiedergeben würde,

$$6x \cdot \sqrt{2} = 2{,}5170 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

betragen, während Staudinger auch in seiner jüngsten Veröffentlichung[2]) an dem oben angegebenen Wert festhält. Auf meine briefliche Anfrage vom 9. März 1929 bei ihm, ob diese Zahl nicht in Wirklichkeit meine errechnete Größe

$$2{,}5170 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

habe, kam mit Brief vom 13. März die Antwort, daß der fragliche Abstand in der Tat

$$2{,}5 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}$$

sei. Damit liegt eine weitere wichtige Bestätigung einer auf Grund meiner Modelle gemachten Voraussage vor.

An Hand der Fig. 4 und 6 ergibt sich ferner eine ebenso einfache wie höchst anschauliche Erklärung des Polymerisationsvorganges. Im Formaldehydmolekül erfolgt eine Drehung der oberhalb des Molekülschwerpunktes gelegenen CH_2-Gruppe um einen der beiden Valenzwürfel, wobei dessen Achse wie ein Scharniergelenk wirkt, um volle 180°. Hierdurch wird der andere Valenzwürfel, in dem bisher keine Masse saß, freigelegt und zu anderweitiger Betätigung verfügbar. Die hierbei gleichfalls freigewordene entsprechende C-Valenz greift nach erfolgter Polymerisation nicht mehr am O

[1]) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).
[2]) Naturwiss. **17**, 142 (1929).

Digitized by Google

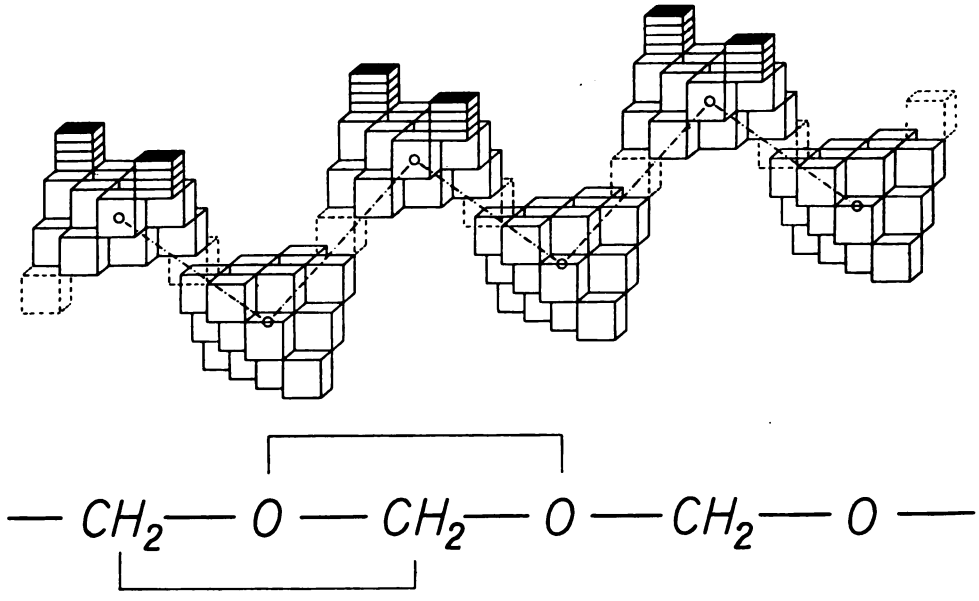
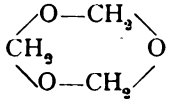


Fig. 6.
Polyoxymethylenkette.

desselben Moleküls an, sondern an dem eines anderen in der gleichen Weise vorbereiteten usw. Auf diese Weise wird das abwechselnde kettenförmige Aneinanderreihen der einzelnen Glieder unmittelbar verständlich. Es wird ferner begreiflich gemacht, daß unter Umständen sich die Komponenten auch zum zyklischen α-Trioxymethylen



zusammenzuschließen vermögen, dem danach eine ganz ähnliche Konstitution zukommt wie dem Benzol. Wegen des Eintritts der drei O-Atome in den Ringverband sind jedoch die Schwerpunktsabstände von denen im Benzol etwas verschieden. Genauere Mitteilungen hierzu sollen später erfolgen.

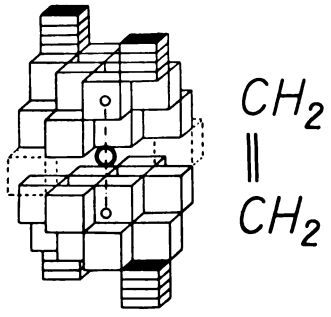


Fig. 7.
Äthylen.

Die eben gekennzeichnete mechanische Auffassung des Polymerisationsvorganges erhält eine starke Stütze durch neuere Experimentalbefunde am Äthylen. Wir werden diesem ungesättigten Kohlenwasserstoff natürlich die Konfiguration der Fig. 7 zuzuschreiben geneigt sein, die, nebenbei bemerkt, gar nichts anderes ist als eine Spezialisierung der beiden Kante an Kante gelegten alten Doppelbindungstetraëder von van 't Hoff. Der Abstand der beiden C-Schwerpunkte beträgt im Gegensatz zum O-Molekül, an das das Modell sonst starke Anklänge zeigt, nur

$$3x = 0{,}8899 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Es sei hier darauf hingewiesen, daß zwischen Sauerstoff und Äthylen sehr viel Ähnlichkeit besteht.[1])

Äthylen ist nun geradezu das Schulbeispiel für den ungesättigten Molekülzustand. H. v. Wartenberg[2]) hat neuerdings bei Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf die einfachsten Kohlenwasserstoffe gefunden, daß Äthylen dadurch außerordentlich leicht zu Äthan hydriert wird, während Äthan selber sowie Acetylen unverändert bleiben. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß die Bindungsart im Acetylen eine ganz andersartige sein muß als in den beiden anderen Stammkohlenwasserstoffen — wir werden auf diese Frage zurückkommen — daß aber anderseits besonders enge Beziehungen gerade zwischen Äthylen und Äthan bestehen müssen. Wir können uns nun den Übergang des ersten ins zweite bei der Hydrierung modellmäßig außerordentlich einfach verständlich machen. Wir brauchen uns nämlich nur vorzustellen, daß beim Äthylen eine gegenseitige Verdrehung der beiden Kohlenstoffatome um die Achse eines der beiden Bindevalenzwürfel wie um ein Scharniergelenk erfolgen kann, worauf die beiden anderen Angriffspunkte für Wasserstoff, die sich bisher gegenseitig absättigten, freigelegt werden. Außer den bisher an-

[1]) G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, Braunschweig 1927, S. 88.
[2]) Ztschr. phys. Chem. (B) 2, 1 (1929).

Digitized by Google

genommenen Freiheitsgraden, die zur Erklärung der Bandenbildung herangezogen werden, dürfen wir also wohl noch eine derartige Pendelbewegung um ein Scharnier als zulässig erachten. Die eigentliche tiefere Ursache für den stark ungesättigten Zustand des Äthylenmoleküls aber dürfte wohl in dem Parallelverlauf der äußeren Polkanten (ganz wie beim Sauerstoff!) zu suchen sein. Im Gegensatz hierzu haben sämtliche Edelgasatome rechtwinklig gekreuzte Außenkanten als Ursache für ihre große Stabilität, und das gleiche ist bei den beständigeren Molekülen (wie beispielsweise beim vorhin abgehandelten Kohlendioxyd) der Fall.

Ganz allgemein können wir wohl eine jede Molekülkonstellation als eine Art Kompromiß betrachten zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften, die miteinander im Widerstreit liegen. So kommt es, daß die größere Atomnähe in der ungesättigten Kohlenstoffbindung keineswegs eine größere Beständigkeit, sondern das Gegenteil zur Folge hat. Dem ungesättigten Zustand liegt also zwar auch eine Gleichgewichtsform zugrunde, aber sie ist außerordentlich labil. Unsere Modelle geben uns ein ebenso einfaches wie schönes, anschauliches Bild von diesen Verhältnissen, die wir uns sonst kaum vorstellen können.

Auch beim Äthylen müßte unschwer eine Nachprüfung der mitgeteilten Zahlen aus den Absorptionsbanden möglich sein. Die vier Wasserstoffe sitzen natürlich in den Ecken eines Rechtecks mit den Seitenlängen

$$a = 6x = 1{,}7798 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$b = 3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Jeder von den Wasserstoffen befindet sich dementsprechend in der Entfernung

$$r = \frac{3x}{2} \cdot \sqrt{6} = 1{,}0901 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

vom Molekülschwerpunkt und in der Entfernung

$$\varrho = \frac{3x}{2} \cdot \sqrt{3} = 0{,}7707 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

von dem innerhalb der gemeinsamen Rechteckfläche gelegenen Schwerpunkt seines zugehörigen Kohlenstoffatomes.

Ausgezeichnet paßt zu diesen Verhältnissen die hier nicht näher durch Figuren belegte räumliche Unterscheidung von Maleïn- und Fumarsäure sowie die Anhydridbildung der ersteren.

Die Scharniergelenkvorstellung gestattet auch eine gleichzeitige Erklärung der Oxydations- und Reduktionswirkung beim Wasserstoffperoxyd. Bekanntlich steht dessen Konstitution noch immer nicht einwandfrei fest. Je nachdem, ob man die reduzierende oder die oxydierende Wirkung in den Vordergrund des Interesses stellt, zieht man entweder die von Baeyer und Villiger[1]) stammende symmetrische Formel

HO—OH

oder eine unsymmetrische

$$O{=}O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

mit einem normal zwei- und einem vierwertigen Sauerstoffatom vor.

Der Bulgare P. N. Raikow[1]) hat nun neuerdings den Vermittlungsvorschlag gemacht, beide Auffassungen gleichzeitig nebeneinander bestehen zu lassen und sich demzufolge vorzustellen, daß das H_2O_2 gar kein einheitlicher Körper sei, sondern ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch dieser beiden leicht ineinander umwandelbaren Formen. Über die Art und Weise aber, wie dieser Übergang des zuvor zweiwertigen Sauerstoffs in die vierwertige Modifikation erfolgen soll, herrscht nach wie vor völlige Unklarheit.

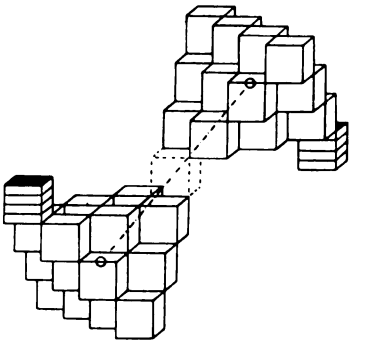


Fig. 8.
Wasserstoffperoxyd, symmetrisch.

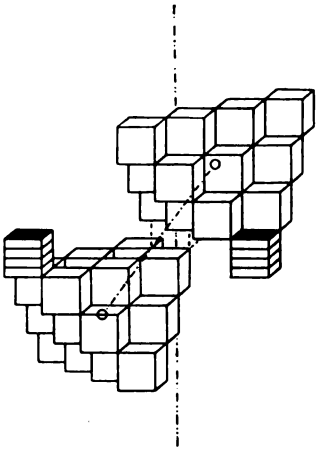


Fig. 9.
Wasserstoffperoxyd, unsymmetrisch.

Bei unserem Sauerstoffmodell ist das Atom ein für allemal zweiwertig. Die Fig. 8 würde die symmetrische Form des H_2O_2 wiedergeben. Sie kann allerdings insofern nur ein schlechtes Abbild des wahren Tatbestandes sein, als das ihr zugrunde liegende Molekül eigentlich ein Analogon zum Äthan sein müßte. Wir nehmen aber wahr, daß bei dieser Konstellation die polaren Außenkanten einander parallel stehen. Wenn wir also die An-

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **33**, 3387 (1900).

[1]) Ztschr. anorg. Chem. **168**, 297 (1928).

Digitized by Google

nahme machen, daß diejenigen Moleküle am stabilsten sind, die dem Bau der Edelgasatome mit rechtwinklig gekreuzten Außenkanten möglichst nahe kommen, so dürfen wir erwarten, daß auf das in Fig. 8 dargestellte Molekül um die Achse des in der Mitte des Ganzen befindlichen Valenzwürfels ein Drehmoment ausgeübt wird in dem Sinne, daß sich die polaren Kanten senkrecht zueinander zu stellen suchen. Das Ergebnis dieser Drehung ist das in Fig. 9 gezeichnete unsymmetrische Gebilde, bei dem der oben gelegene Sauerstoff der Fig. 8 um die strichdoppeltpunktierte Achse um 90° gedreht worden ist. Während in Fig. 8 die strichpunktiert angelegte Verbindungslinie der Schwerpunkte der Sauerstoffatome durch die Mitte des die beiden verbindenden gestrichelten Valenzwürfels und damit auch durch die Scharnierachse geht, ist dies in Fig. 9 natürlich nicht mehr der Fall. Die beiden durch Schraffur hervorgehobenen Wasserstoffe bilden jetzt zusammen mit dem Valenzwürfel die Ecken eines rechtwinkligen Dreiecks. Der Abstand der beiden Wasserstoffe, also die Hypotenuse desselben, beträgt

$$6x = 1{,}7798 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

ihre Entfernung von der Drehachse ist

$$3x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Wir brauchen uns nun bloß vorzustellen, daß die einmal eingeleitete Scharnierdrehung noch um 90° weiter geht und bekommen als Endstadium das Sauerstoffmolekül der Fig. 3, bei dem also die beiden Wasserstoffe gewissermaßen durch Abscherung verloren gegangen sind: damit wäre die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds demonstriert. Anderseits bedarf es einer minimalen Querverschiebung senkrecht zur Drehachse, und es bildet sich ein Wassermolekül unter Freisetzung eines Sauerstoffatoms dadurch, daß der zweite Wasserstoff an die Stelle des bisherigen Valenzwürfels tritt: wir haben die Oxydationswirkung.

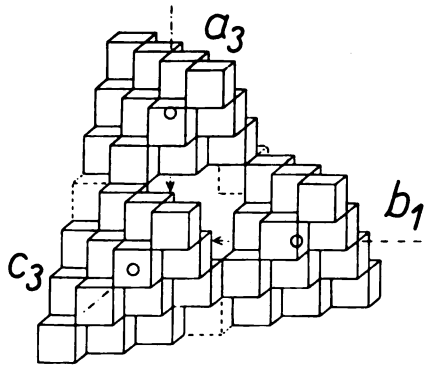
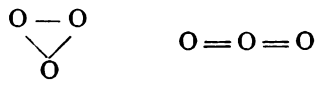


Fig. 10.
Ozon-Dreiring.

Die eigentümlichen Verhältnisse beim Benzolringmodell hatten eine außerordentlich einfache Lösung der Ozonstrukturfrage zur Folge. Der Aufbau des Ozons ist bekanntlich auch heute noch nicht vollkommen geklärt insofern, als man zwischen den beiden Möglichkeiten



nicht mit Sicherheit entscheiden kann[1]).

Fig. 10 zeigt die drei zu einem Ring zusammengetretenen Sauerstoffatome in der Bezeichnungsweise der Fig. 1 der vorliegenden Abhandlung. Der Sauerstoff erscheint darin streng zweiwertig. Die verbindenden Valenzwürfel sind wie immer gestrichelt angelegt. Die drei Atomachsen stehen also wechselseitig aufeinander senkrecht. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so dürfen wir von jetzt ab nicht mehr bloß von einem im Valenzwürfel sitzenden Scharniergelenk reden, sondern wir müssen dasselbe zu einem Kugelgelenk ausgestalten. Aber auch in diesem Falle muß selbstverständlich die allgemeine Gesetzmäßigkeit gewahrt bleiben, die für Atome wie für Moleküle gilt, daß nämlich die Orthonen stets ein flächenzentriert-kubisches Gitter gemäß Fig. 1 der ersten Benzolarbeit[2]) besetzten. Die Seite des gleichseitigen Dreiecks, in dessen Ecken die Atomschwerpunkte postiert sind, berechnet sich als Diagonale in einem Quadrat mit der Seitenlänge

$$3\tfrac{8}{8}\,x$$

zu

$$\tfrac{27}{8}\,x \cdot \sqrt{2} = 1{,}4159 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

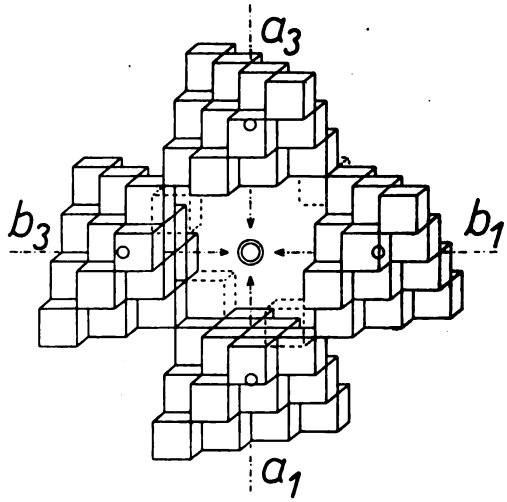


Fig. 11.
O_4-Ring der gesättigten Sauerstoffsäuren.

Bei der gleichen Stellung der Atome zueinander läßt sich auch ein Ring aus vier Sauerstoffatomen formieren, wie er in Fig. 11 dargestellt ist. Die Benennungen entsprechen wieder denen in Fig. 1. Die Achsen von a_1 und a_3 stehen also senkrecht und sind entgegengesetzt gerichtet; die

[1]) K.A. Hofmann, Lehrb. anorg. Chem. 4. Aufl. Braunschweig 1922. S. 82.
[2]) Ztschr Elektrochem. **35**, 780 (1929).

Digitized by Google

Achsen von b_1 und b_3 hingegen verlaufen frontal in entgegengesetzter Richtung. Sie treffen alle vier in dem durch einen Doppelkreis markierten Molekülschwerpunkt zusammen. Die Valenzwürfel sind wie früher gestrichelt eingezeichnet. Zwei liegen vorn, zwei hinten; alle vier besetzen sie die Ecken eines Tetraëders.

Der so gekennzeichnete Vierring scheint für sich allein nicht existenzfähig zu sein. Wohl aber spielt er, worauf der Verfasser bereits in seiner Veröffentlichung „Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome. II. Die Koordinationszahlen als leitendes Prinzip für den Zusammenbau der Atome zu Molekülen", Selbstverlag, München 1928, S. 25 hingewiesen hat, eine Rolle z. B. in den vier Säuren

$$H_4SiO_4 \qquad H_3PO_4 \qquad H_2SO_4 \qquad HClO_4.$$

Noch heute geht die allgemeine Anschauung dahin, daß die eigentliche Ursache für das Auftreten der verschiedenen Anzahl von Wasserstoffatomen in diesen Verbindungen in der Anwesenheit der entsprechenden Anzahl von Hydroxylgruppen zu suchen sei, und man schreibt demzufolge:

$$Si(OH)_4 \qquad PO(OH)_3 \qquad SO_2(OH)_2 \qquad ClO_3(OH).$$

Dieser Auffassung muß man folgende Wertigkeiten zugrunde legen:

IV V VI VII.

Nun haben aber die sich von diesen säurebildenden Elementen ableitenden einfachsten Wasserstoffverbindungen bekanntlich die Formeln:

$$SiH_4 \qquad PH_3 \qquad SH_2 \qquad ClH.$$

Es bleibt sonach gar nichts anderes übrig, als eine sehr stark wechselnde bzw. gegen O und H verschiedene Wertigkeit anzunehmen.

Es ist verwunderlich, daß anscheinend noch niemand daran gedacht hat, angesichts der in allen vier Fällen übereinstimmenden Anzahl der angehefteten Wasserstoffatome einen anderen Zusammenhang zu vermuten, nämlich den, daß in den Säuren sowohl als auch in den Hydriden die Wasserstoffe direkt an dem betreffenden Element sitzen, die Sauerstoffe hingegen untereinander bzw. koordinativ gebunden sind:

$$\begin{array}{cccc} H_4Si & H_3P & H_2S & HCl \\ H_4Si(O_4) & H_3P(O_4) & H_2S(O_4) & HCl(O_4). \end{array}$$

Hydroxylgruppen würden hiernach überhaupt keine Rolle spielen. Die in allen vier Fällen übereinstimmende Anzahl der Sauerstoffatome wäre auf die gleiche Ursache zurückgeführt: das Umlegen eines schon in sich geschlossenen Ringgürtels gewissermaßen um die Taille des betreffenden Zentralatoms, dessen eigene Achse senkrecht auf der Zeichenebene stehen würde. Die Wertigkeit wäre also ein für allemal durch den Bau eines jeden Atoms eindeutig festgelegt. Sehr gut verträgt sich mit dieser Anschauung die Tatsache, daß die oben erörterten Säuren trotz größeren Sauerstoffgehaltes doch beständiger sind als die ihnen entsprechenden sauerstoffärmeren Verbindungen, die also ihrerseits leichter geneigt sind, von ihrem Sauerstoffvorrat noch etwas abzugeben. Bei der Reduktion z. B. der Schwefelsäure zum Schwefelwasserstoff hätte es anderseits der Wasserstoff nicht erst nötig, den bisher innegehabten Platz zu wechseln. Es wird später bei den betreffenden Elementen näher ausgeführt werden, daß sie alle in ihrem mittleren Teil gleich gebaut sind und unter Einhaltung des allgemeinen Orthonengefüges tadellos in das Lumen des O_4-Ringes hineinpassen. Dasselbe gilt auch noch von den in den gleichen Vertikalreihen des periodischen Systems untergebrachten Elementen — daher also z. B. die entsprechende Zusammensetzung der

Chromsäure $H_2Cr(O_4)$
Permangansäure $HMn(O_4)$
Molybdänsäure $H_2Mo(O_4)$.

Von den Metallen der seltenen Erden ab treten insofern etwas andere Bedingungen ein, als hier der Rumpf dicker wird, so daß der herumzulegende Gürtel nicht mehr ringsgeschlossen sein kann[1]). Wenn trotzdem auch die Wolframsäure $H_2W(O_4)$ noch formal und auch sonst den anderen Säuren entspricht, so beweist das nur, daß der Ringschluß nicht das eigentlich Hauptsächliche ist, sondern vielmehr die koordinative Anlagerung an das Relief des Zentralatoms. Auch hierauf wird später zurückzukommen sein, und es wird sich zeigen, daß bei der Wolframsäure zwischen den einzelnen Gliedern des O_4-Ringes etwas größere Zwischenräume eingeschaltet sind, der Gürtel selber also gewissermaßen gedehnt ist, während die wechselseitige räumliche Aufeinanderfolge der Kettenglieder genau die gleiche geblieben ist. Im Schwefelwasserstoff finden sich also dieselben beiden Wasserstoffe wirksam wie in der Schwefelsäure. Im letzten Falle sind sie aber durch die große Nähe des massiven Gürtels viel leichter beweglich geworden, als sie es schon im Schwefelwasserstoff waren, der ja bekanntlich auch bereits schwachen Säurecharakter besitzt. Im Molybdän fungieren dieselben beiden Wasserstoffe als säurebestimmend, die sich im Hydrid direkt nur schwer anlagern lassen. Entsprechend der größeren Entfernung des die Aktivierung bewirkenden Gürtels erscheint aber die Molybdänsäure als eine wesentlich schwächere Säure.

Daß die so gekennzeichnete Grundvorstellung richtig sein muß, beweist die Möglichkeit ihrer Übertragung auf die Elemente der Gruppen IV bis VII der ersten kleinen Periode. Die oben nebeneinander aufgeführten starken Mineralsäuren sollten nämlich ihr Korrelat in den analog den Wasserstoffverbindungen

$$H_4C \qquad H_3N \qquad H_2O \qquad HF$$

[1]) Siehe R. Reinicke, „Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema". Physik. Ztschr. **30**, 693 (1929).

Digitized by Google

gebildeten Orthosäuren

$$H_4C(O_4) \quad H_3N(O_4) \quad H_2O(O_4) \quad HF(O_4)$$

finden. Diese hypothetischen Säuren aber können, wie unsere Modelle deutlich zeigen, aus räumlichen Gründen im freien Zustande nicht existenzfähig sein. Beim Umlegen des in Fig. 11 dargestellten Ringgürtels um das Methan würden nämlich die Methanwasserstoffe genau an die Stelle der durch Strichelung angedeuteten Valenzwürfel kommen und damit die Grundbedingung dafür verlieren, als Säurewasserstoffe wirksam zu werden. Wie sich bereits beim Methan gezeigt hat und wie bei den höheren Atomen immer deutlicher hervortreten wird, sind jeweils nur die äußersten Tetraëderecken der Atome substituierbar. Der gleiche Hinderungsgrund liegt bei der Orthostickstoffsäure usw. vor.

Daß es Derivate der Orthokohlensäure gibt, ist kein Beweis gegen die Richtigkeit der vorgetragenen Anschauung, sondern spricht im Gegenteil in hohem Grade dafür. Bekanntlich werden diese Ester stets in der Weise dargestellt, daß der Ringgürtel erst nachträglich geschlossen wird. Es kann m. E. gar keinem Zweifel unterliegen, daß man auf diesem Wege auch die meines Wissens noch nicht bekannten Alkylderivate beispielsweise der Orthostickstoffsäure wird darstellen können.

Die Kohlensäure sowie die Salpetersäure sind als einfache Vierringe aufzufassen, deren Lumen nicht ausgefüllt ist:

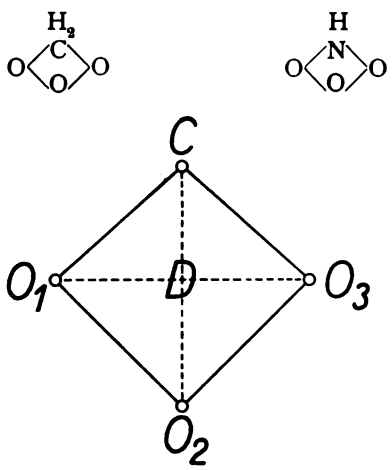


Fig. 12.
Carbonatring.

Für sie sind keine alle Einzelheiten wiedergebenden Zeichnungen beigefügt. Auf die Salpetersäure wird ohnehin erst in einem späteren Zusammenhange näher einzugehen sein. Das Modell der Kohlensäure kann man sich aber in Analogie zu der Fig. 11 mit Leichtigkeit in der Weise herstellen, daß man z. B. an die Stelle des Sauerstoffatomes a_3 eine Methangruppe bzw. genauer eine Methylenanordnung $=CH_2$ eintreten läßt. Die Verbindungslinie der beiden Wasserstoffatome der Kohlensäure ist danach gegen die Ringebene um 45^0 geneigt. Daß die H_2CO_3 nicht als solche im freien Zustande existenzfähig ist, sondern nur ihre wässerige Lösung, dürfte darin seinen Grund haben, daß eben auch hier der Vierring nicht für sich bestehen kann, sondern erst nach Ausfüllung des Ringinnenraumes durch ein übrigens genau hinein passendes Wassermolekül.

Cl. Schaefer[1]) bemüht sich seit langem um die Aufklärung der Konstitution der Carbonatgruppe mit Hilfe ihrer Absorptionsbanden. Er ist dabei auf Widersprüche zu den röntgenographischen Befunden der beiden Bragg, Vater und Sohn, gestoßen, wonach die drei Sauerstoffatome in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen sollen, in dessen Schwerpunkt das Kohlenstoffatom postiert sei. Die Anzahl der hierbei möglichen Freiheitsgrade der Bewegung gestattet nämlich nicht, Rechenschaft zu geben von dem tatsächlichen Vorhandensein der beiden Doppelschwingungen in der Nähe von 7μ und bei rund 17μ. Die hierzu erforderlichen Freiheitsgrade stehen dagegen ohne weiteres zur Verfügung bei der durch Eintritt eines C an Stelle eines O abgeänderten Konfiguration der Fig. 11, wobei überdies zwei Methanwertigkeiten übrig bleiben, die die beiden Stellen für die Säurewasserstoffe abgeben. Die hierdurch hervorgerufenen Schwerpunktsbeziehungen zwischen den vier großen an der Ringbildung beteiligten Atomen seien durch die besondere Fig. 12 schematisch wiedergegeben.

Die drei Sauerstoffatome O_1, O_2 und O_3 besetzen danach die Ecken eines gleichschenklig-rechtwinkligen Dreiecks von nachstehenden Dimensionen:

$$O_1O_2 = O_2O_3 = \tfrac{27}{8}\,x \cdot \sqrt{2} = 1{,}4159 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Infolgedessen ist die Hypotenuse

$$O_1O_3 = \tfrac{27}{4}\,x = 2{,}0024 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Der C findet sich nicht etwa in der vierten Ecke eines Quadrates, sondern wegen seines um

$$\tfrac{3}{8}\,x$$

verlagerten Schwerpunktes etwas weiter nach innen zu. Da er damit gleichfalls die Spitze eines gleichschenklig-rechtwinkligen Dreiecks einnimmt, so berechnen sich die beiden Schenkel zu

$$O_1C = O_3C = \tfrac{3}{8}\,x \cdot \sqrt{145} = 1{,}3395 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Die zweite Diagonale des Vierecks setzt sich daher zusammen aus

$$\begin{aligned} O_2D &= \tfrac{27}{8}\,x = 1{,}0012 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \\ D\,C &= 3\,x = 0{,}8899 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \\ \hline O_2C &= 1{,}8911 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}. \end{aligned}$$

Die beobachtete, bei weitem stärkste Doppelschwingung nahe bei 7μ scheint mir nun bedingt

[1]) Ztsch. Physik **39**, 648 (1926); **45**, 493 (1927); **54**, 676 (1929).

Digitized by Google

zu sein durch Einzelschwingungen in den Richtungen

$O_1 \longleftrightarrow O_2$ bzw. $O_2 \longleftrightarrow O_3 = 1{,}4159 \cdot 10^{-8}$ cm
$O_1 \longleftrightarrow C$ „ $O_3 \longleftrightarrow C = 1{,}3395 \cdot 10^{-8}$ cm

Differenz der Wege: $0{,}0764 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die andere Doppelschwingung hingegen dürfte wohl ihre Ursache haben in dem diagonalen Schwingungssystem

$O_1 \longleftrightarrow O_3 = 2{,}0024 \cdot 10^{-8}$ cm
$O_2 \longleftrightarrow C = 1{,}8911 \cdot 10^{-8}$ cm

Wegdifferenz: $0{,}1113 \cdot 10^{-8}$ cm.

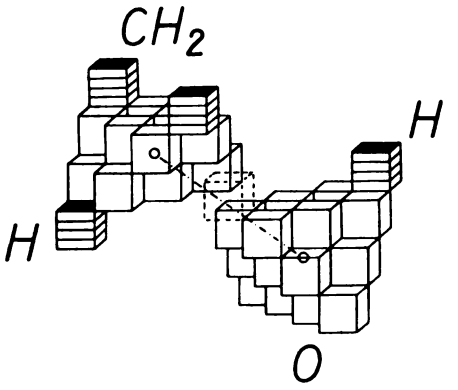


Fig. 13.
Methylalkohol.

Der Carbonatring der Fig. 12 ist ein rings geschlossener Vierring in Anlehnung an die Fig. 11. Er kann aber auch anderseits, wenn man die Achsenstellung der beiden Wasserstoffe als das Wesentliche ansieht, im Vergleich zu den O_4-Säuren aufgefaßt werden als ein unvollständiger O_4-Ring, in dem zwei einander nicht direkt benachbarte O fehlen, während die Ringschließung am anderen Molekülpol durch den dort postierten dritten O bewirkt wird. Dementsprechend ist die Kohlensäure eine wesentlich schwächere Säure als die den ganzen O_4-Ring enthaltenden.

In sämtlichen Mineralsäuren spielt die Hydroxylgruppe überhaupt keine Rolle. Sie ist nur in den organischen Säuren immer vorhanden, und hier ist ihre besondere Funktion bedingt durch ihre eigentümliche Stellung im Carboxyl. Ganz allgemein kann man die Säuren hiernach ansprechen als wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff infolge seiner räumlichen Anordnung in bezug auf das Restmolekül leicht beweglich ist. Wir kommen auf diese Weise zu einer vollkommen andersartigen Dissoziationstheorie als bisher.

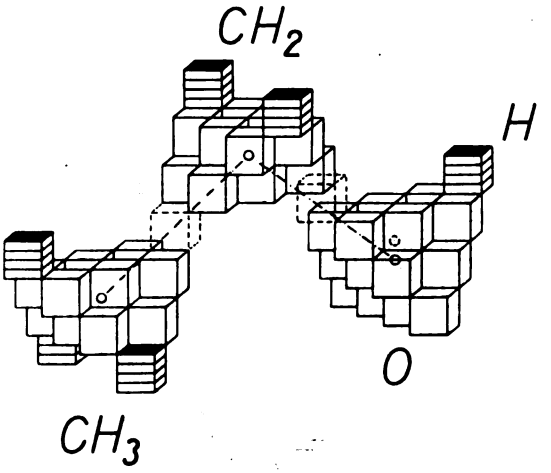


Fig. 14.
Äthylalkohol.

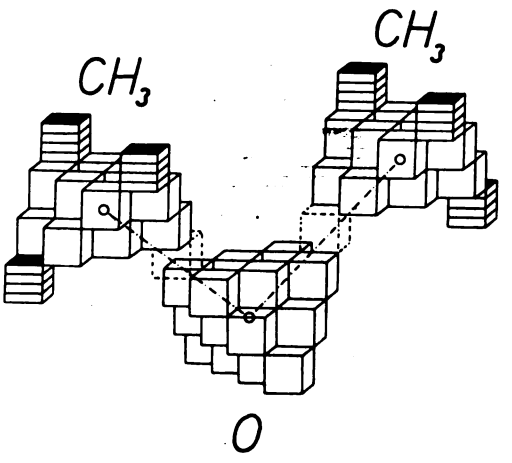


Fig. 15.
Dimethyläther.

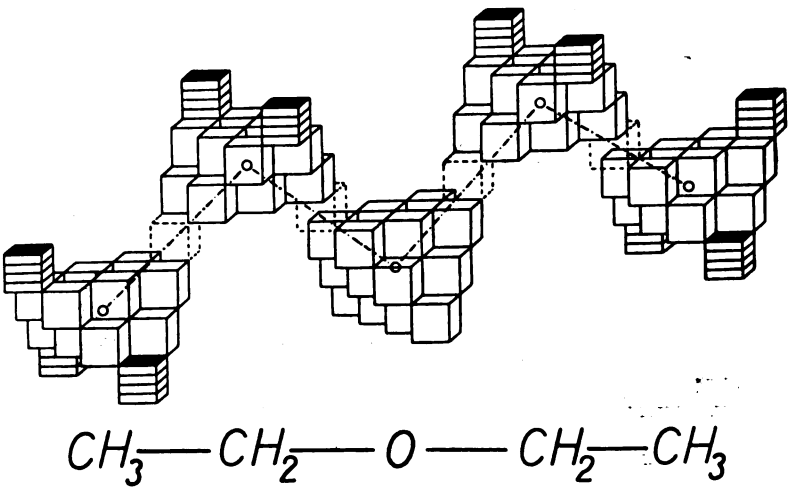


Fig. 16.
Diäthyläther.

Angesichts der bei einigen typischen Vertretern möglich gewesenen quantitativen Bestätigungen der vorliegenden modellmäßigen Betrachtungsweise dürfte es nicht verfrüht sein, diese auch noch auf einige andere einfache Verbindungen auszudehnen, obwohl zur Zeit nur erst für einige wenige Fälle

Digitized by Google

die Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden feststeht.

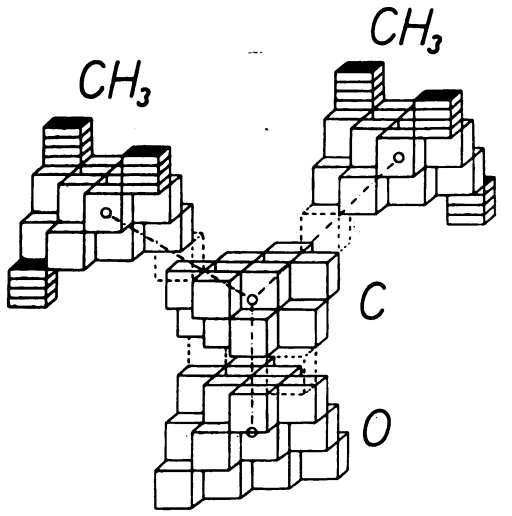


Fig. 17.
Aceton.

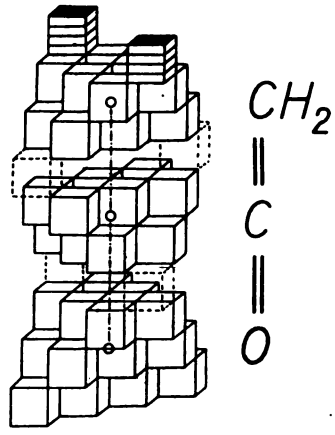


Fig. 18.
Carbomethylen.

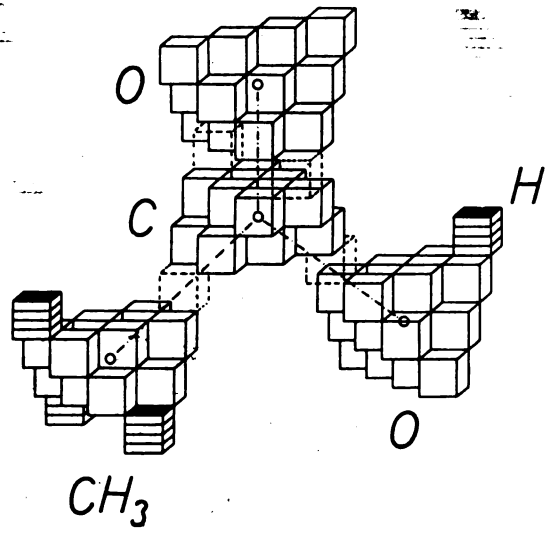


Fig. 19.
Essigsäure (monomolekular).

Fig. 13 zeigt das Modell des Methylalkohols. Die drei Wasserstoffe der Methylgruppe wären danach keineswegs räumlich gleichwertig, sondern der eine hat eine ähnliche Stellung im Molekül wie der Hydroxylwasserstoff und müßte dementsprechend leichter austauschbar sein als die übrigen, wie das ja auch tatsächlich der Fall ist. Wenn wir die Figuren 4 und 13 miteinander vergleichen, so erhalten wir eine ausgezeichnete Vorstellung von der Oxydation des Alkohols zum Aldehyd bzw. von der Dehydrierung im Sinne Wielands, wenn wir wieder wie vorhin eine Drehmöglichkeit um das Valenzwürfel-Scharniergelenk zulassen.

Fig. 14 gibt den Äthylalkohol wieder. Auch hier nimmt ein Methylwasserstoff eine Sonderstellung ein. Bemerkenswert ist die Beziehung zur Fig. 5.

Fig. 15 veranschaulicht den Methyläther. Er hat, wie das Wasser selber, die gewinkelte Form. Natürlich ist es aber nicht angängig, den Wasserwinkel und den Aetherknick als identisch anzusetzen; der letztere ist vielmehr etwas größer. Fig. 16 ist der gewöhnliche Diäthyläther.

Fig. 17 stellt das einfachste Ceton, das Aceton, mit einer mittelständigen Carbonylgruppe dar, Fig. 18 das einfachste Ceten (Carbomethylen).

Der Essigsäure dürfte die Konstellation der Fig. 19 zuzuschreiben sein. Welcher Art der Komplex ist, zu dem zusammenzutreten die Säure befähigt ist, wird erst in späterem Zusammenhange zu erörtern sein. Vorläufig sei hier nur soviel erwähnt, daß Grund vorliegt zur Annahme, daß eine gewisse Beweglichkeit der in ihr enthaltenen Atome um die Bindevalenzstellen herum als Kugelgelenke besteht. Das Molekül hat also nicht unter allen Umständen die hier gezeichnete einfache Zickzackform.

Auf nicht bloß spekulativem Boden bewegen wir uns bei den höheren Fettsäuren, deren Fig. 20 eine veranschaulicht. Die End-Carboxylgruppe hat die gleiche räumliche Lage wie in Fig. 19. Beide Abbildungen unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß an der Stelle des vorhin erwähnten, durch besondere Beweglichkeit ausgezeichneten einen Methylwasserstoffs eine längere Kohlenwasserstoff-Zickzackkette angesetzt ist. Daß diese Auffassung zutrifft, beweisen vor allem die Untersuchungen von K. H. Meyer und R. Brill [1]) an der Laurinsäure, die durch fast gleichzeitige englische Forschungsergebnisse [2]) eine starke Stütze erfahren. Danach bilden die Kohlenstoffatome ebene Zickzackketten, und die beiden Sauerstoffe der Carboxylgruppe liegen in gleicher Ebene mit ihnen. Die beiden Endwasserstoffe des Moleküls, der eine der Methylgruppe, der andere der Carboxylgruppe angehörig, liegen ebenfalls in dieser Ebene, die Methylenwasserstoffe aber jeweils in Paaren angeordnet senkrecht dazu. Die Symmetrieebene fällt mit der Fläche des Papiers zusammen.

[1]) Ztschr. Krist. 67, 570 (1928).
[2]) Proc. Roy. Soc. 114, 542 (1927).

Digitized by Google

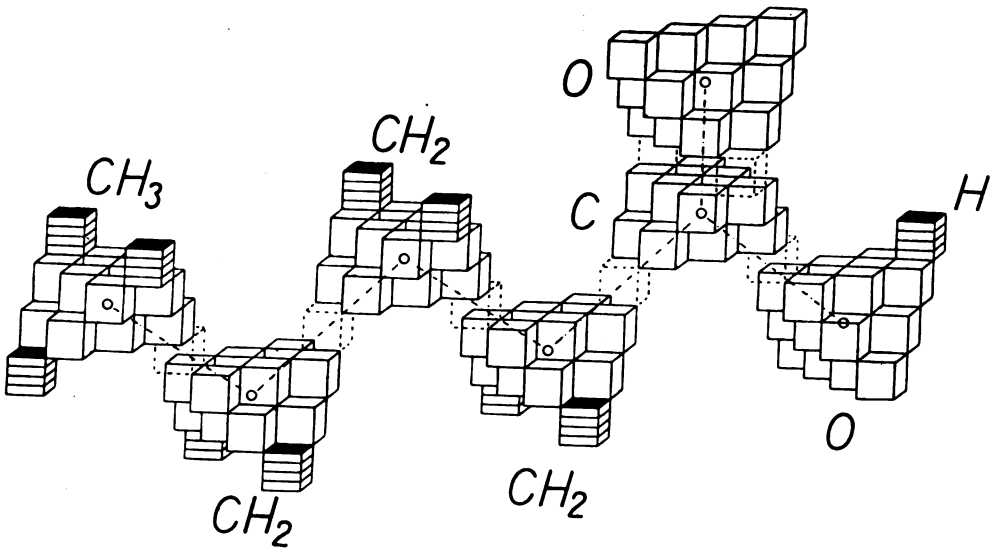


Fig. 20.
n-Valeriansäure.

Die in Fig. 20 dargestellte Fettsäure ist die normale Valeriansäure

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

ein Vertreter der Säuren mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Die Essigsäure der Fig. 19 hingegen repräsentiert den Typ mit einer geraden Anzahl von C-Atomen. Durch die Modelle wird in ausgezeichneter Weise die merkwürdige Einteilung der Carbonsäuren in solche mit paariger und mit unpaariger Kohlenstoffzahl veranschaulicht, wie sie vor allem in der Schmelzpunktskurve zutage tritt. Wenn wir unter der „Länge" eines Säuremoleküls den Abstand der beiden äußersten Wasserstoffatome verstehen, so berechnet sich diese Größe für die n-Valeriansäure zu

$$6 \cdot 3\,x \cdot \sqrt{2} = 7{,}5510 \cdot 10^{-8}\,cm,$$

für die von Brill und Meyer untersuchte Laurinsäure $C_{11}H_{23} \cdot COOH$ zu

$$13 \cdot 3\,x \cdot \sqrt{2} = 16{,}3605 \cdot 10^{-8}\,cm.$$

K. H. Meyer[1]) gibt in guter Übereinstimmung hiermit im letzten Falle

ca. 17 Å

an.

Die beobachtete Schiefstellung der Moleküle gegen die Spaltebene der Blättchen hat ihren Grund in der auch die Ursache der Association bildenden Art der Ineinanderverzahnung von zwei aneinanderstoßenden Endcarboxylgruppen. Die kleinen Unterschiede in der Größe dieses Neigungswinkels[2]) dürften darauf zurückzuführen sein, daß die Stellung des Carbonylsauerstoffs wohl durch die mehr oder weniger lange daran hängende C-Kette etwas beeinflußt wird.

[1]) Naturwiss. 16, 785 (1928).
[2]) Wl. Kistiakowsky, Ztschr. phys. Chem. (B) 1, 383 (1928).

Das gewonnene Rüstzeug setzt uns in den Stand, uns nunmehr dem Grundproblem der ganzen Stereochemie zuzuwenden, dessen Beantwortung im einen oder anderen Sinne letzten Endes über Sein oder Nichtsein der auf van 't Hoff und Le Bel sich gründenden, seit mehr als einem halben Jahrhundert bewährten Anschauungen entscheiden wird. Es ist die Pentaerythritfrage.

Die Prinzipien der klassischen Auffassung zitiert F. Richter[1]) in seiner ausgezeichneten Besprechung ihres Verhältnisses zu den Arbeiten von K. Weissenberg[2]) nach der heute ganz allgemein verbreiteten Formulierung von K. Auwers und V. Meyer[3]) folgendermaßen:

1. Die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sind stets und unabhängig von der Art des Substituenten nach den Ecken eines regul. Tetraëders gerichtet, in dessen Mittelpunkt das C-Atom gedacht ist ...

2. Zwei durch einfache Bindung miteinander verkettete C-Atome sind um eine Achse, deren Richtung durch die verbindende Affinitätseinheit gegeben ist, in beliebiger Richtung frei drehbar.

Unsere Modelle erfüllen diese Bedingungen in vollem Umfange. Darüber hinaus machen sie auch noch eine scharnierartige Drehung der Atome um die eigene Achse des sie verknüpfenden Valenzwürfels wahrscheinlich.

Der van 't Hoffschen Theorie muß in der Tat ein erheblicher Wahrheitsgehalt inne wohnen, wenn es mehr als ein halbes Jahrhundert gedauert hat, bis eine einzige angebliche Abweichung von der allgemeinen Gesetzmäßigkeit aufgefunden

[1]) Naturwiss. 14, 889 (1926).
[2]) Ztschr. Krist. 62, 13 und 52 (1925); 68, 221 (1926). Ber. d. dtsch. chem. Ges. 59, 1526 (1926).
[3]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 21, 784 (1883).

Digitized by Google

wurde: H. Mark und K. Weissenberg[1]) kamen auf Grund ihrer Untersuchung der Struktur des Pentaerythrits

$$C(CH_2OH)_4$$

zu dem Resultat, daß darin die 4 Valenzen des Zentralkohlenstoffatoms zwar gleichwertig, aber nicht tetraëdrisch gerichtet seien, wie das bis dahin allgemein angenommen wurde. Dabei wurde indessen, wohlgemerkt, immer nur von der Substitutionsgruppe CH_2OH als von einem Ganzen gesprochen, ohne Berücksichtigung ihres Eigenbaues. Hier aber liegt wohl des Rätsels Lösung.

Fig. 21 stellt das Pentaerythritmolekül dar, von dem jedoch, um die Übersicht über die flächenhafte Zeichnung nicht unnötig zu erschweren, die beiden unten gelegenen Hydroxylgruppen abmontiert gedacht sind. Der Schwerpunkt des Zentralkohlenstoffatoms, zugleich der Schwerpunkt des Gesamtmoleküls, ist durch einen Doppelkreis hervorgehoben. Die vier noch besonders durch hineingeschriebene Zahlen gekennzeichneten Kohlenstoffe der CH_2OH-Gruppen sitzen streng tetraëdrisch um den mittleren C herum, und an ihre freien Valenzen sind die vier OH-Gruppen angehängt. Die Sauerstoffe 2 und 4 fehlen in der Figur, die Valenzwürfel jedoch, mit deren Hilfe sie an ihre zugehörigen C-Atome gebunden sind, sind noch gestrichelt eingezeichnet.

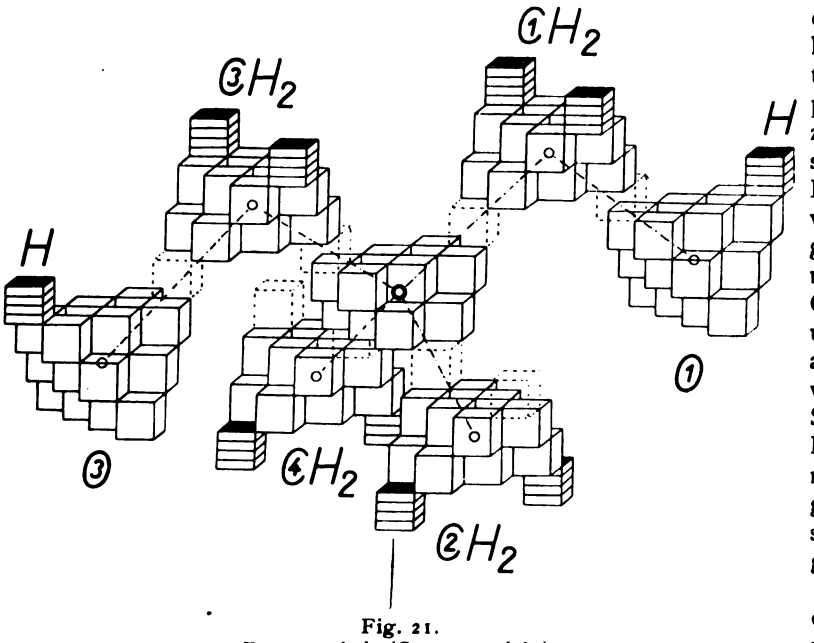


Fig. 21.
Pentaerythrit (Gesamtansicht).

Die besondere Fig. 22 gibt den Äquatorialschnitt durch das vollständige Molekül wieder. In der Mitte befindet sich das Zentralkohlenstoffatom. Die schwarz angelegten Quadrate entsprechen den Bausteinen der jedem höheren Atom überhaupt zugrunde liegenden Heliumkonstellation. Die vier tetraëdrisch dazu angeordneten Kohlenstoffe der CH_2OH-Gruppen werden natürlich vom Schnitt überhaupt nicht getroffen; C_1 und C_3 liegen vielmehr oberhalb, C_2 und C_4 unterhalb der Schnittebene. Dementsprechend sind sie ebenso wie ihre Methylenwasserstoffe nur durch ihre Symbole gewissermaßen in Projektion dargestellt. Dagegen werden die vier gleichsam zurückgebogenen Sauerstoffe direkt geschnitten. Aber O_1 und O_3 ragen selbstverständlich von oben her, O_2 und O_4 von unten her in die Zeichenebene hinein. Auch die Hydroxylwasserstoffe sind in alter Weise schraffiert mit eingetragen, wenngleich natürlich gleichfalls nur projiziert. Die Schwerpunkte der vier Sauerstoffatome bilden miteinander im großen und ganzen ein Quadrat, in dessen Diagonalschnittpunkt der Schwerpunkt des zentralen C-Atoms sich befindet. In Wahrheit liegen aber die 5 Schwerpunkte gar nicht genau in derselben Ebene, sondern sind auf deren drei verteilt. In der eigentlichen Äquatorebene

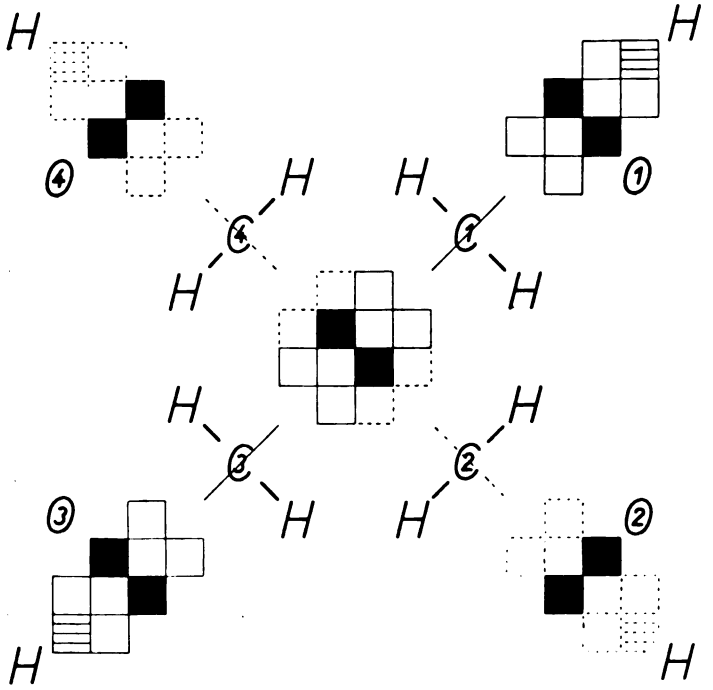


Fig. 22.
Pentaerythrit (Äquatorialschnitt).

[1]) Ztschr. Phys. 17, 301 (1923); Ztschr. Krist. 65, 499 (1927).

Digitized by Google

ist nur der zentrale C gelegen. Da O_1 und O_3, wie bereits erwähnt, von oben her in die Schnittebene hereintreten, liegen ihre Schwerpunkte um

$$\tfrac{3}{8}\,x = 0{,}1112 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

unterhalb des Äquatorschnitts; dementsprechend treten die beiden anderen um den gleichen Betrag nach oben hin aus der Zeichenebene heraus.

Ich bin nun der Meinung, daß diese scheinbar merkwürdig komplizierten und doch in Wirklichkeit so außerordentlich einfachen Verhältnisse die pyramidal gerichteten Valenzen des Zentralkohlenstoffs bloß vorgetäuscht haben. Die Außenkohlenstoffe sitzen exakt tetraëdrisch, die zugehörigen Sauerstoffe aber in den Ecken eines „gewellten" Quadrates, wenn wir den Braggschen Ausdruck für die wahre Gestalt des Benzolringes hier sinngemäß übernehmen wollen. Die angeblich röntgenometrisch aufgefundene Pyramidenspitze jedoch gehört erst dem nächstbenachbarten Molekül an und ist dessen Zentrum. „Pyramidal" sitzen also die Sauerstoffe und nicht die Kohlenstoffe. Nigglis vor mehreren Jahren ausgesprochene Ansicht[1]) gilt wohl uneingeschränkt auch noch heute: „Die vollständige Strukturbestimmung von Stoffen, deren Hauptelemente C, O, H, evtl. N sind, ist allerdings keine leichte, und es darf hier wohl vermerkt werden, daß noch keine komplizierte organische Substanz eindeutig strukturell bestimmt werden konnte. Die vielen Arbeiten auf diesem Gebiet müssen mit außerordentlicher Vorsicht aufgenommen werden, denn nicht selten läßt der Autor, der selbst nicht alle Strukturmöglichkeiten überblickt, das Ergebnis als viel sicherer erscheinen, als es in Tat und Wahrheit ist."

[1]) Ztschr. Krist. **63**, 322 (1926).

Weissenberg ist übrigens nicht der einzige geblieben, der das tetraëdrische C-Atom angezweifelt hat. Reis[1]) sowie Westenbrink und van Melle[2]) meinten ebenfalls die pyramidale Symmetrie des zentralen C-Atoms bestätigen zu sollen. Auch L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel[3]) kamen zu dem Schluß, daß die pyramidale Form vorzuziehen sei.

W. Hückel[4]) betont demgegenüber ganz mit Recht, daß mit Weissenbergs Annahme zwangläufig ein Verzicht auf jegliches Arbeiten mit Atommodellen verbunden sei und man mit der Wertloserklärung sämtlicher Atommodelle alle bisherigen Erkenntnisse der Stereochemie für Einbildung erklären müsse.

Unsere Modelle gestatten es nicht nur, ein schon verloren geglaubtes Gebiet zurückzuerobern, sondern auch die wahrscheinliche Fehlerquelle der Angreifer aufzudecken. Der angeblich absolut exakte röntgenometrische Nachweis der Pyramide im Kristallgitter des Pentaerythrits sinkt haltlos in sich zusammen. Die gute alte klassische Theorie eines van 't Hoff triumphiert schließlich doch wieder, und zwar glorreicher denn je. Es wird sich weiterhin immer klarer zeigen, daß sie einer bedeutungsvollen Erweiterung auf die gesamte Welt der Atome fähig ist.

[1]) Ber. d. dtsch. chem. Ges. **59**, 1543 (1926).
[2]) Ztschr. Krist. **164**, 548 (1926).
[3]) Naturwiss. **15**, 669 (1927); Ztschr. phys. Chem. (B) **1**, 94 (1928).
[4]) Ztschr. phys. Chem. B (2), 451 (1929).

(Eingegangen am 7. August 1929.)

III. DER STICKSTOFF.

Es gehört heutzutage einige Kühnheit dazu, auf dem Gebiete des Atombaues die breitgetretene Straße zu verlassen und eigene Wege zu gehen. Die Physik beansprucht die unbestrittene Führung für sich. Die Chemie spielt daneben eine untergeordnete Rolle. Angeblich geht die Entwicklung der neuen Vorstellungen vollkommen folgerichtig und geradlinig vonstatten. Das ist aber nur dadurch möglich, daß alles, was den gegenwärtigen Führern nicht paßt, systematisch totgeschwiegen wird.

Nichtsdestoweniger hat es der Verfasser dieser Zeilen vor einiger Zeit unternommen, in einer im Selbstverlage herausgegebenen Abhandlungsreihe unter dem Sammeltitel „Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome" die Grundlinien einer neuartigen Betrachtungsweise aufzuzeigen, die den großen Vorteil für sich hat, auf allerbreitester Basis zu ruhen und nicht bloß das kleine Gebiet der Spektren als Ausgangspunkt zu haben. Sie weicht von den herkömmlichen Ansichten völlig ab und ist doch auch physikalisch absolut sicher und, wie mir scheint, besser als jene fundiert insofern, als sie die Quantenzahlen nicht als gegebene, unlösbare Rätsel hinnimmt, sondern den erfolgreichen Versuch macht, ihnen eine vernünftige raumgeometrische Deutung zu geben. Diese Grundansicht ist inzwischen in der Physikalischen Zeitschrift **30**, 693 (1929), unter der Überschrift „Über eine einfache Möglichkeit der anschaulichen Darstellung der Röntgenniveaus durch ein flächenzentriert-kubisches Raumgitterschema" abgedruckt worden.

In chemischer Hinsicht wird an die schon überwunden geglaubte van 't Hoffsche Anschauung von der besonderen tetraedrischen Form des Kohlenstoffatoms als Ursache für den Aufbau aller Kohlenstoffverbindungen angeknüpft. Es gelingt, diese Spezialauffassung weiter auszubauen und für die Gesamtheit der Elemente zu verallgemeinern. In einem ersten, 1928 im Selbstverlage herausgekommenen Teile von „Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome" (im folgenden kurz zitiert als „Ursprung I") werden die „Bausteine", d. h. die

Digitized by Google

Modelle der einfachsten Atomformen selber einer kurzen Besprechung unterzogen, ohne auf die sich davon ableitenden Verbindungen einzugehen. In einem zweiten, gleichfalls 1928 erschienenen umfangreicheren Teile (zitiert als „Ursprung II") werden „Die Koordinationszahlen als leitendes Prinzip für den Zusammenbau der Atome zu Molekülen" dargestellt und damit die allgemeinen Prinzipien des Molekülbaues entwickelt. Die bekannten Wernerschen Anschauungen erhalten dabei eine raumgeometrische Grundlage. Der beabsichtigte dritte Teil sollte nach dem in der Vorbemerkung von „Ursprung II" mitgeteilten Programm die organischen Verbindungen gesondert für sich umfassen.

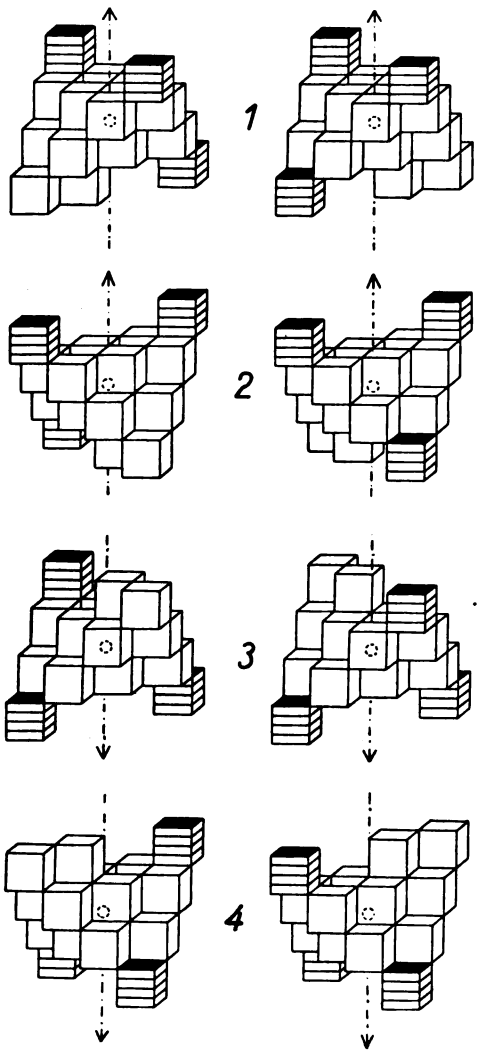


Fig. 1.
Ammoniakmodell in den 8 Hauptstellungen bei vertikaler Achse.

Er ist nicht mehr als ein Ganzes erschienen, sondern aus Zweckmäßigkeitsgründen in mehrere Unterabteilungen zerlegt worden. Der den Kohlenstoff behandelnde Abschnitt ist zunächst noch im Selbstverlage herausgekommen unter dem Titel „Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome". Ein bis auf den letzten Absatz unveränderter Abdruck findet sich unter derselben Überschrift in der Zeitschrift für Elektrochemie **35**, 780 (1929) (im folgenden zitiert als „Urprung III, 1a"). Ein „Nachtrag zur Lösung des Benzolringproblems" („Ursprung III, 1b") ist abgedruckt Zeitschrift für Elektrochemie **35**, 877 (1929). Die im wesentlichen den Sauerstoff sowie den doppeltgebundenen Kohlenstoff umfassende Fortsetzung („Ursprung III, 2") ist aufgenommen Zeitschrift für Elektrochemie **35**, 880 (1929). Die vorliegende Abhandlung über den Stickstoff („Ursprung III, 3") schließt sich unmittelbar daran an.

Nach den vorangegangenen Ausführungen über die besonderen Atomformen des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs kann nicht einen Augenblick ein Zweifel darüber obwalten, welche Gestalt das im periodischen System der Elemente gerade zwischen jenen beiden stehende Stickstoffatom in meiner modellmäßigen Darstellungsweise allein haben kann. Standen beim Kohlenstoff gemäß seiner einfachsten gesättigten Wasserstoffverbindung CH_4 volle vier ersatzfähige Eckvalenzen zur Verfügung, so waren beim Sauerstoff deren zwei bereits primär besetzt und sonach die Zahl der freien Valenzen genau entsprechend der einfachsten Molekularformel des Wassers auf zwei reduziert. Beim Stickstoff ist die beim Sauerstoff noch in voller Besetzung vorhanden gewesene, dem Neon eigentümliche eine Polkante zur Hälfte fortgenommen, so daß von den ursprünglichen vier Kohlenstoffvalenzen des Methans jetzt im ganzen drei für das Ammoniak noch verfügbar sind. Da die Masse des Stickstoffs wegen des Fehlens von Isotopen einheitlich gleich 14 und die Ordnungszahl 7 ist, so muß man dem Ammoniakmolekül vollkommen zwangläufig die Konfiguration zuschreiben, die Fig. 1 in den acht Hauptlagen bei senkrecht stehender Achse wiedergibt. Sie sind alle acht Analoga zu der a-Stellung in Fig. 1 der Sauerstoffarbeit (Ursprung III, 2). Da dort beide Pole noch gleichmäßig ausgebildet waren, erschienen vier Abbildungen als ausreichend. Die ehemaligen zweizähligen Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffachsen sind wie früher strichpunktiert angelegt. Natürlich sind sie jetzt nicht mehr zweizählig. Die durch Schraffierung hervorgehobenen Würfel sind jeweils die drei Wasserstoffe. Fehlen sie, d. h. sind die ihnen entsprechenden Valenzstellen unbesetzt, so steht das Stickstoffatom selber vor uns. In diesem Falle sind die Valenzwürfel in den folgenden Figuren in gewohnter Weise immer bloß gestrichelt angelegt, oder aber sie sind bei den komplizierteren Abbildungen zwecks Erleichterung der Übersicht ganz fortgelassen und können dann in Analogie zu der betreffenden Stellung in Fig. 1 leicht ergänzt gedacht werden.

Wie die Verbindungen des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs modellmäßig dadurch gekennzeichnet

Digitized by Google

waren, daß beim Zusammentreten zu Molekülen die Valenzstellen durchweg von Masse frei blieben, um dem allgemeinen Aufbauschema der Fig. 1 der quantitativ grundlegenden Benzolarbeit (Ursprung III, 1a) zu genügen, so ist das in derselben Weise auch beim Stickstoff der Fall, nur sind bei ihm selbstverständlich stets drei derartige Valenzstellen vorhanden. War bei dem bereits in gewissem Grade unsymmetrischen Sauerstoff wenigstens jeder der beiden Pole noch ebenmäßig ausgebildet, so tritt beim Stickstoff schon eine wesentlich stärkere Unsymmetrie insofern auf, als nur das der Pfeilspitze der Fig. 1 zugekehrte Atomende noch zweizählig ist. Damit steht etwas weiteres im Zusammenhang. Während nämlich beim Sauerstoff der gegenüber dem Kohlenstoff nach dem einen neonähnlichen Pol hin verlagerte Atomschwerpunkt wenigstens noch auf der Symmetrieachse lag, ist das beim Atom des Stickstoffs nicht mehr der Fall. Um diese besonderen Verhältnisse numerisch erfassen zu können, ist die Fig. 2 beigegeben. Sie stellt einen durch das Stickstoffmodell gelegten Schnitt dar, der durch die ehemalige zweizählige Achse so geführt ist, daß sowohl der alte Kohlenstoffschwerpunkt S_C als auch der gemeinsame Schwerpunkt s der für den Stickstoff hinzukommenden beiden Orthonen O_N getroffen sind. Geschnitten werden von sämtlichen Orthonen überhaupt nur diese letzteren (in den in der Figur rechts oben liegenden Rechtecken mit den Seiten x und $x \cdot \sqrt{2}$), sowie die dem Heliumzentralbau angehörenden und darum symmetrisch zur ursprünglichen Polachse gelegenen zwei Orthonen O_{He}, an deren Stoßkante sich oben S_C findet. Die ehemalige zweizählige Achse ist strichpunktiert eingetragen, die dreizählige Tetraederachse strichzweipunktiert.

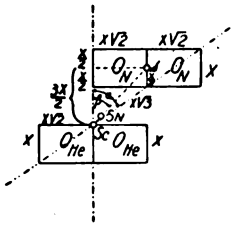


Fig. 2. Achsenschnitt durch das Ammoniakmodell.

Wenn wir annehmen, daß die gewöhnlichen mechanischen Grundgesetze auch für das Atom gelten, und von dieser Voraussetzung gingen wir im Gegensatz zur jetzt herrschenden Atomphysik aus, so ist in S_C die Masse 12, in s die Masse 2 konzentriert zu denken, demnach muß der resultierende Stickstoffschwerpunkt S_N die Verbindungsstrecke sS_C im Verhältnis 1:6 teilen. sS_C selber berechnet sich aber aus einem rechtwinkligen Dreieck zu

$$sS_C = \frac{x}{2} \cdot \sqrt{17},$$

also ist

$$S_C S_N = \frac{x}{14} \cdot \sqrt{17}.$$

Nennen wir den Winkel, den die alte strichpunktierte zweizählige Kohlenstoff-Sauerstoffachse mit der Richtung $S_C S_N$ bildet, β, ferner den Winkel mit der strichzweipunktiert angelegten dreizähligen Tetraederachse α, so ist

$$\operatorname{tg}\alpha = \sqrt{2}$$
$$\operatorname{tg}\beta = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{2}$$
$$\alpha = 54^0\,44',1$$
$$\beta = 43^0\,18',8.$$

Der Vertikalabstand y des endgültigen Stickstoffschwerpunktes von der zweizähligen Achse beträgt demnach wegen

$$\sin\beta = \frac{y}{S_C S_N}$$
$$y = \frac{x}{14} \cdot \sqrt{17} \cdot \sin\beta = 0{,}0599 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Anderseits ist die Projektion z von $S_C S_N$ auf die dreizählige Achse

$$\cos(\alpha - \beta) = \frac{z}{S_C S_N}$$
$$z = \frac{x}{14} \cdot \sqrt{17} \cdot \cos(\alpha - \beta) = 0{,}0856 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Endlich ergibt sich für den senkrechten Abstand v des Stickstoffschwerpunktes von der dreizähligen Achse

$$\sin(\alpha - \beta) = \frac{v}{S_C S_N}$$
$$v = \frac{x}{14} \cdot \sqrt{17} \cdot \sin(\alpha - \beta) = 0{,}0173 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Mit Hilfe dieser Daten haben wir die Möglichkeit, quantitativ Stellung zu nehmen zu dem Debyeschen Modell des Stickstoffatoms[1]). Danach soll der Stickstoffschwerpunkt im Ammoniak an der Spitze einer gleichseitig-dreiseitigen Pyramide gelegen sein, während die drei Wasserstoffe die Ecken der Grundfläche besetzen. Mein Ammoniakmodell hat als Ganzes die Form eines Tetraeders. Da die Schwerpunktslagen der Würfelchen allein maßgebend sind, so ist die Kante k dieses Tetraeders

$$k = 3\,x \cdot \sqrt{2},$$

wo x die von mir (Ursprung III, 1a) aus dem Ehrenbergschen Standardwert für den Diamanten errechnete Würfelkante

$$x = 0{,}2966 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

bedeutet. Drei von den Tetraederecken sind mit Wasserstoffatomen besetzt. Die letzteren stehen also in voller Übereinstimmung mit Debye in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, und zwar ergibt sich für die Seite desselben der Wert

$$k = 3\,x \cdot \sqrt{2} = 1{,}2585 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

[1]) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929, S. 86.

Digitized by Google

Es läßt sich nun mit Leichtigkeit die Höhe H des Tetraeders ausrechnen:

$$H = k \cdot \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{6x}{\sqrt{3}} = 1{,}0276 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Ein Drittel davon, also

$$\frac{H}{3} = \frac{2x}{\sqrt{3}} = 0{,}3425 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

wäre die Höhe der Debyeschen dreiseitigen Pyramide, wenn der Kohlenstoffschwerpunkt (für den die Berechnung soeben durchgeführt wurde) mit dem Stickstoffschwerpunkt identisch wäre. Das ist aber, wie wir gesehen haben, keineswegs der Fall.

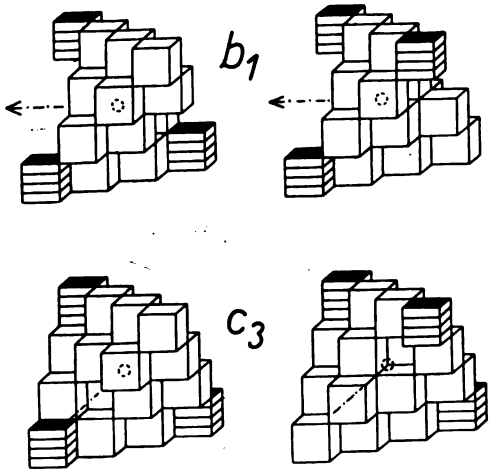


Fig. 3.
Ammoniakmodell in vier Auswahlstellungen bei horizontaler Achse.

Die wahre Höhe der Ammoniakpyramide beträgt vielmehr

$$h = \frac{H}{3} + z = 0{,}4281 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

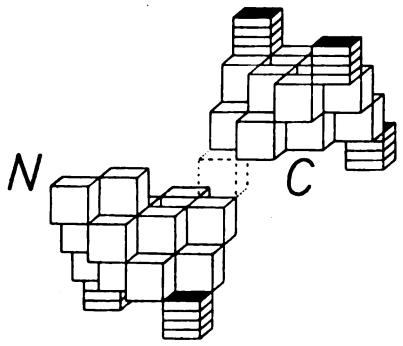


Fig. 4.
Monomethylamin $NH_2 \cdot CH_3$.

Die Pyramide ist demnach außerordentlich flach und außerdem schief. Ihre Spitze weicht um den Betrag

$$v = \frac{x}{14} \cdot \sqrt{17} \cdot \sin(\alpha - \beta) = 0{,}0173 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}$$

seitlich nach der Mitte einer Grundseite hin ab. Von den Seitenkanten sind also nur zwei gleich lang, die dritte aber etwas länger. Gerade in dieser schiefen Pyramide dürfte die Ursache liegen für das komplizierte Bandenspektrum des Stickstoffs. Es sei noch hinzugefügt, daß sich bei Debye keinerlei Zahlenangabe über die Stickstoffpyramide findet.

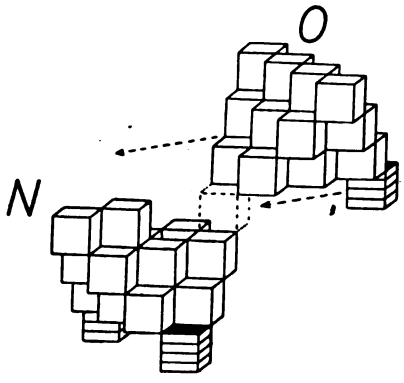


Fig. 5.
Hydroxylamin $NH_2 \cdot OH$.

Fig. 3 zeigt in Analogie zur Fig. 1 des „Nachtrages zur Lösung des Benzolringproblems“ (Ursprung III, 1b) sowie zur Fig. 1 der Sauerstoffarbeit (Ursprung III, 2) und in entsprechender Bezeichnung diejenigen Stellungen des Ammoniakmoleküls bei nicht senkrechter alter zweizähliger Achse, die in den späteren Figuren mehrfach wiederkehren werden. In allen vier Fällen verläuft die strichpunktierte Achse horizontal, und zwar in den beiden *b*-Lagen von rechts nach links, in den *c*-Stellungen dagegen von vorn nach hinten zu. Auf die bildliche Wiedergabe der ganzen Mannigfaltigkeit der *b*- und *c*-Lagen wird verzichtet, weil sie doch in den nachfolgenden Figuren keine Rolle spielen und weil die Figuren die wirklichen Modelle nicht ersetzen können und wollen.

Die primären Amine kommen dadurch zustande, daß im Ammoniak die eine am unregelmäßigen Pol vorhandene Valenzstelle durch Alkyl ersetzt wird. Es bleibt dann eine NH_2-Gruppe übrig, deren beide Wasserstoffatome am selben Pol gelegen sind und sich infolgedessen vollkommen gleichartig verhalten. Fig. 4 gibt dementsprechend das Monomethylamin wieder. Vorn links befindet sich die Amidogruppe NH_2 gemäß Stellung *4* (links) der Fig. 1; rechts hinten ist das Methyl daran gehängt.

Wenn an die Stelle der Methylgruppe ein Hydroxylrest tritt, so haben wir das Hydroxylamin (Fig. 5), also gewissermaßen ein Mittelding zwischen Wasser und Ammoniak. Links, d. h. räumlich vorn, steht der Stickstoff in derselben Stellung wie vorhin. Die starke Reduktionswirkung des Hydroxylamins beruht auf der lange Zeit völlig übersehenen Fähigkeit auch des Stickstoffs zur Ringbildung

Digitized by Google

von der sehr bald die Rede sein wird. Um die gleichzeitige Oxydationswirkung zu erklären, braucht man keine besondere tautomere Form $H_3{\equiv}N{=}O$ anzunehmen, sondern das Sauerstoffatom wird ganz ähnlich wie beim Wasserstoffperoxyd durch Querverschiebung in der Richtung der beigegebenen gestrichelten Pfeile gewissermaßen abgeschoren. Der bisherige Hydroxylwasserstoff tritt dabei zum NH_2-Radikal über, und zwar an die Stelle des Bindevalenzwürfels, wodurch also NH_3 gebildet wird.

Endlich kann auch eine Amidogruppe mit einer zweiten ebensolchen kombiniert werden: es entsteht ein Diamid, das Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ (Fig. 6). Sein ausgeprägtes Reduktionsvermögen ist wohl in der Hauptsache gleichfalls auf Ringschluß zurückzuführen. Wenn man anderseits den in Fig. 5 dargestellten Abscherungsvorgang sinngemäß auf das Hydrazin überträgt, so kommt man zu einer ebenso einfachen wie merkwürdigen Auffassung von der Konstitution des Stickstoffmoleküls, die jedoch vorläufig noch nicht zur Diskussion gestellt werden soll.

Die bekannte weitgehende Analogie zwischen den Radikalen

$$-CH_3 \quad -NH_2 \quad -OH$$

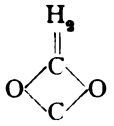
kommt in der rechten Hälfte der Figuren 4 bis 6 sehr sinnfällig zum Ausdruck, da sie hier alle drei in der gleichen Lage im Raume dargestellt sind. Erst neuerdings hat P. Walden[1]) wieder darauf hingewiesen, „daß bei der Messung des Kerreffektes die OH-Gruppe außerordentlich viel Ähnlichkeit mit der NH_2-Gruppe zu haben scheint". Wir sehen modellmäßig ein, warum.

Die raumchemische Ähnlichkeit umfaßt nicht nur die angegebenen drei Radikale, sondern auch die entsprechende Verbindung des im periodischen System darauf folgenden Elementes, des Fluors (Ursprung II ist S. 8 versehentlich statt dessen das Chlor aufgeführt), aber auch die sich von allen vieren ableitenden Abbauprodukte, so daß wir folgende Analogietabelle aufstellen können:

CH_4	NH_3	OH_2	FH
$-CH_3$	$-NH_2$	$-OH$	$-F$
$=CH_2$	$=NH$	$=O$	—
$\equiv CH$	$\equiv N$	—	—

In späterem Zusammenhang wird auf weitere Kombinationen zwischen diesen Gruppen noch zurückzukommen sein.

Der Salpetersäure wurde bereits kurz Erwähnung getan (Ursprung III, 2), als uns als völliges Novum der schon Urprung II, S. 25 diskutierte O_4-Ring entgegentrat. Wir lernten dort die Kohlensäure



[1]) Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 24 (1928).

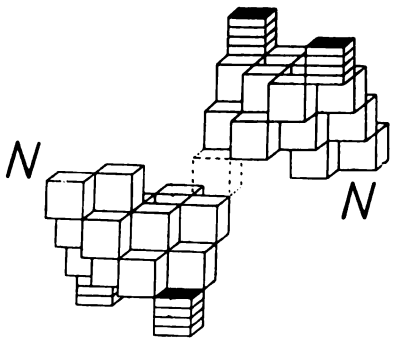
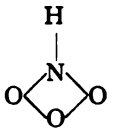


Fig. 6.
Hydrazin $NH_2{\cdot}NH_2$.

als ein zwar für sich allein nicht beständiges Analogon zum O_4 kennen und verwiesen darauf, daß auch die Salpetersäure



als ein solcher Vierring aufzufassen sei, in dem drei Sauerstoffatome mit einem Stickstoff zusammengeschlossen sind. Eine alle Einzelheiten bringende Figur wurde damals für das Kohlensäuremolekül nicht beigegeben. Aus einem besonderen Grunde soll dies Versäumnis hier nachgeholt werden (Fig. 7). Die drei durch ihre beigesetzten Symbole gekennzeichneten Sauerstoffe zeigen genau dieselbe räumliche Lage wie im Viersauerstoffring der früheren Fig. 11 (Ursprung III, 2). An die Stelle des damals oben in a_2-Stellung gezeichneten Sauerstoffs hingegen ist eine Methylengruppe, natürlich gleichfalls in a-Stellung, getreten. Den vier a-Lagen des Sauerstoffs (Ursprung III, 2 Fig. 1) entsprechen aber nur zwei Stellungen beim Kohlenstoff (Ursprung III, 1 b Fig 1). Im vorliegenden Falle kann es sich offensichtlich nur um die damalige a_1-Lage handeln.

Dennoch ist das Kohlensäuremolekül durch das Modell nicht eindeutig wiedergegeben. Es existiert nämlich noch eine zweite Möglichkeit, eine CH_2-Gruppe in den Vierring einzufügen (Fig. 8). Ganz offenbar liegt das Spiegelbild des in der daneben stehenden Fig. 7 abgebildeten Modells vor. Beide lassen sich natürlich nicht zur Deckung bringen, stellen also tatsächlich räumlich zwei verschiedene Formen dar. Die Bildungsmöglichkeit dürfte für beide gleich wahrscheinlich sein. Allem Anschein nach sind wir hier der eigentlichen Ursache für die Doppelbrechung auf die Spur gekommen.

Fig. 9 gibt die der Fig. 7 entsprechende Konstellation für die Salpetersäure wieder. Das Stickstoffatom befindet sich hier in der Stellung 3 (rechts) der Fig. 1 der vorliegenden Arbeit. Es könnte allerdings wegen seiner eigenartigen Unsymmetrie auch gemäß der Lage 3 (links) dieser Figur in die Lücke eingebracht werden. Eine einfache

Digitized by Google

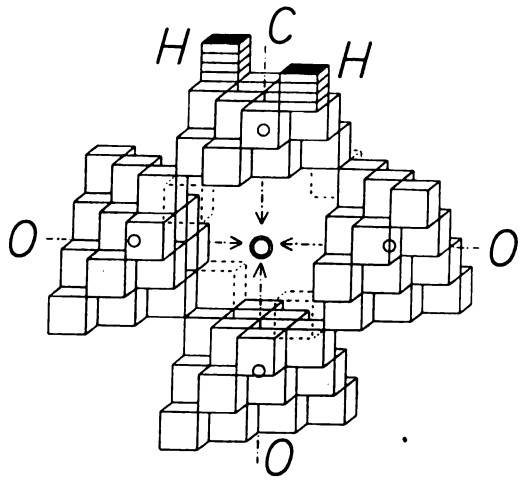


Fig. 7.
Kohlensäure I.

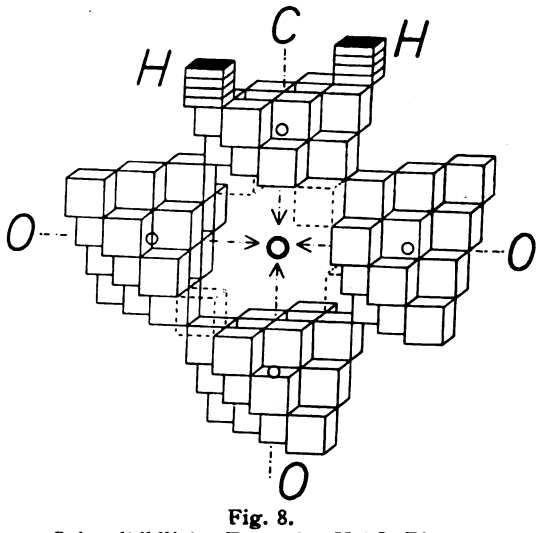


Fig. 8.
Spiegelbildliche Form des H_2CO_3-Ringes.

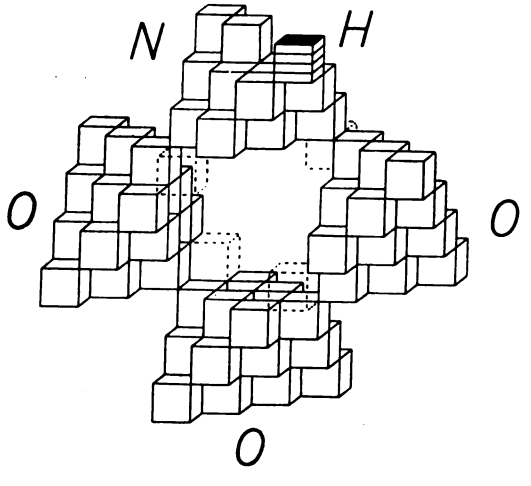


Fig. 9.
Salpetersäurering I.

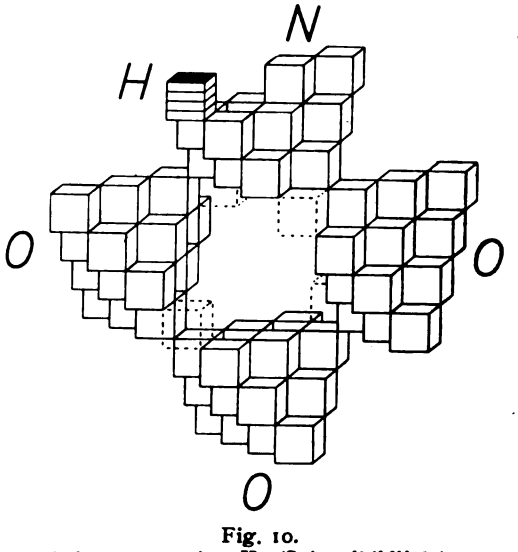


Fig. 10.
Salpetersäurering II. (Spiegelbildlich.)

Überlegung zeigt jedoch, daß damit keine neue Form entsteht, denn sie kann durch bloße Drehung um 180° um die Vertikalachse in die Fig. 9 übergeführt werden.

Wenn diese Auffassung der Moleküle der Kohlensäure sowie der Salpetersäure richtig ist, so kommen wir zu dem im ersten Augenblick etwas befremdlichen Schluß, daß die Säure-Wasserstoffe in der Kohlensäure genetisch gar nichts anderes sind als ursprüngliche Methanwasserstoffe, und wir müssen weiter folgern, daß der Wasserstoff der Salpetersäure ehemals eigentlich Ammoniakwasserstoff war, der lediglich durch die Ringkombination völlig neuartige Eigenschaften erhalten hat. Auf diesen absonderlichen Bedeutungswandel wird später gelegentlich der Besprechung der Konstitution der Säuren überhaupt zurückzukommen sein.

Wohl aber existiert das in Fig. 10 dargestellte enantiotrope Analogon zur Fig. 9.

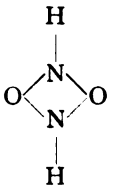
Meine Modelle für Kohlensäure und Salpetersäure stimmen weitgehend miteinander überein. Das paßt ausgezeichnet zu dem Befunde von Cl. Schaefer und M. Schubert[1]), wonach die Nitrate die gleichen ultraroten Eigenfrequenzen wie die Karbonate haben. Zu einer der der Karbonate entsprechenden Kristallstruktur der Nitrate kam man auch mittels Untersuchungen mit Röntgenstrahlen[2]) sowie ferner durch Messungen im ferneren Ultrarot[3]). Allerdings stehen meine Modelle im schroffen Gegensatz zu der angeblich völlig gesicherten, z. Z. allgemein herrschenden Ansicht, daß in den Karbonaten die drei O ein gleichseitiges Dreieck besetzen, in dessen Schwerpunkt sich das

[1]) Ann. d. Phys. **55**, 577 (1918).
[2]) Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Band **24**, S. 347 ff.
[3]) Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Ber. (1919), 198 und 876.

Digitized by Google

C-Atom befindet[1]). Gerade die letzten Ergebnisse Schaefers berechtigen aber zu dem Schluß, daß diese Auffassung nicht zutreffend sein kann, wohingegen meine Modelle den experimentellen Tatsachen vollauf gerecht werden (Ursprung III, 2 Fig. 12). Es scheint mir danach gar keinem Zweifel zu unterliegen, daß weiterhin die Ansicht von L. Vegard[2]) falsch ist, wonach die NO_3-Gruppe Pyramidenform mit dem N an der Spitze haben soll.

Auch einer anderen Säure des Stickstoffs, der untersalpetrigen Säure $(HNO)_2$, dürfte wohl ein Vierring zugrunde liegen von der Form



wobei aber darauf hingewiesen sei, daß die beiden H-Atome modellmäßig keinesfalls auf derselben Geraden liegen können wie die beiden N, zu welcher Auffassung die Figur verleiten könnte. Die Säure ist m. E. am besten als Polymerisationsprodukt der einfacheren in Fig. 11 wiedergegebenen Form HNO gemäß der früher (Ursprung III, 2) entwickelten Ansicht über das Wesen der Polymerisation aufzufassen. Der Vierring ist eben stabiler als der einfache Zweiring der Fig. 11. Dieser selber ist das direkte Stickstoffanologon zum gleichfalls stark zur Polymerisation neigenden Formaldehyd. Der Säurecharaktar des Imidwasserstoffs erscheint bedeutend verstärkt durch die unmittelbare Nachbarschaft der den Stickstoff speziell gegenüber dem Kohlenstoff charakterisierenden beiden primären Zusatzorthonen.

Wenn die Salpetersäure modellmäßig durch einen Vierring wiedergegeben wird, so wird man von vornherein geneigt sein, der salpetrigen Säure in Analogie zum Ozon (Ursprung III, 2, Fig. 10) die Form eines Dreiringes zuzusprechen. Hierbei existieren aber wegen der unsymmetrischen Gestalt des Stickstoffatoms die räumlich völlig voneinander verschiedenen Möglichkeiten der Fig. 12 und 13. Beide Gebilde kann man sich nach hinten übergekippt denken und alsdann im großen und ganzen als abgestumpfte dreiseitige Pyramiden auffassen. In Fig. 12 liegt in diesem Falle der Wasserstoffwürfel in einer Ecke der Basisfläche des Pyramidenstumpfes, in Fig. 13 dagegen nahe der abgekappten Spitze und damit räumlich in nächster Nachbarschaft zu den beiden anderen an der Ringbildung beteiligten Atomen. Wenn wir nun die durch zahlreiche andere Beispiele, wie u. a. auch durch die eigentümlichen Verhältnisse beim Benzolring (Ursprung III, 1a und 1b) gestützte Annahme machen, daß gar zu große Nähe der Nachbaratome bewirken kann, daß an sich substitutionsfähige Stellen unbesetzt bleiben, so kommen wir zu dem Schluß, daß nur Fig. 12 die Konstitution der salpetrigen Säure wiedergibt, Fig. 13 aber das Molekül des Stickstoffdioxyds NO_2 darstellt. Damit eröffnet sich zum ersten Male eine Möglichkeit, diese beiden Moleküle, die sich nur durch ein Mehr an einem H-Atom unterscheiden, bildlich bzw. modellmäßig zu fassen. Der Säurewasserstoff wäre danach dadurch gekennzeichnet, daß er an einer erkerartig frei in den Raum hinaus ragenden Stelle sitzt. Diese Anschauung wird sich später ganz allgemein als richtig erweisen. Eine gewisse Analogie zwischen salpetriger Säure und Salpetersäure besteht insofern, als neben der bei beiden übereinstimmenden Lage des N auch einer von den Sauerstoffen die gleiche räumliche Zuordnung zu diesem hat. Eine Abweichung besteht also lediglich bezüglich des dritten (und bei der HNO_3 vierten) Sauerstoffes.

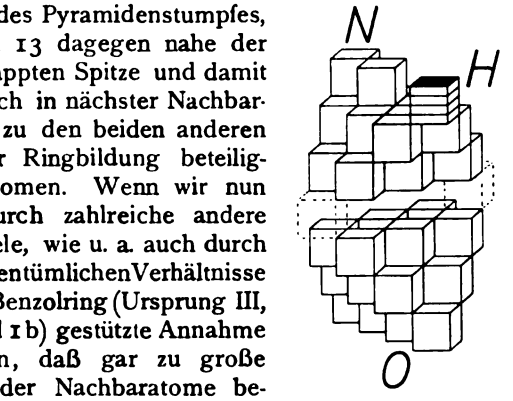


Fig. 11.
HNO.

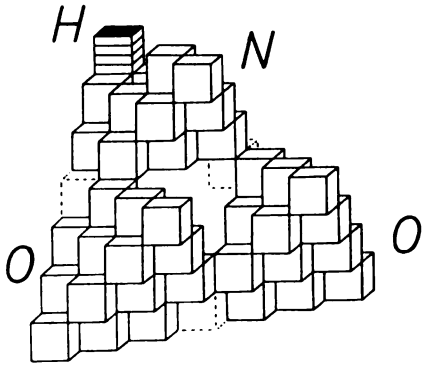


Fig. 12.
HNO_2.

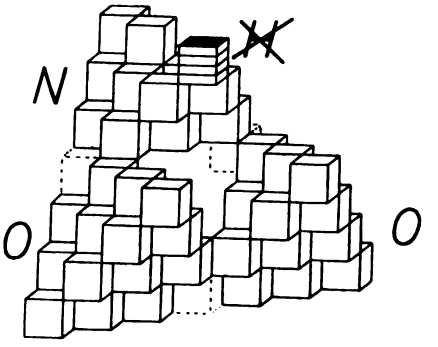


Fig. 13.
NO_2.

Beim Benzol war zwar von jedem Kohlenstoff

[1]) Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Physik **50**, 283 (1916); Cl. Schaefer, Zeitschr. Physik **45**, 493 (1927); **54**, 676 (1929).
[2]) Ztschr. Physik **9**, 395 (1922).

Digitized by Google

eine Valenzstelle abgeschirmt, aber sie war eben doch vorhanden, wie die Möglichkeit ihrer zwangsweisen Besetzung bei der Bildung von Hexahydrobenzol bewies. Daß auch beim NO_2 noch ein Rest von der unterdrückten N-Affinität verblieben ist, kommt im Zusammentreten zweier Moleküle NO_2 zum Tetroxyd N_2O_4 zum Ausdruck, dem also wohl in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen die Konstitution der Fig. 14 zugeschrieben werden

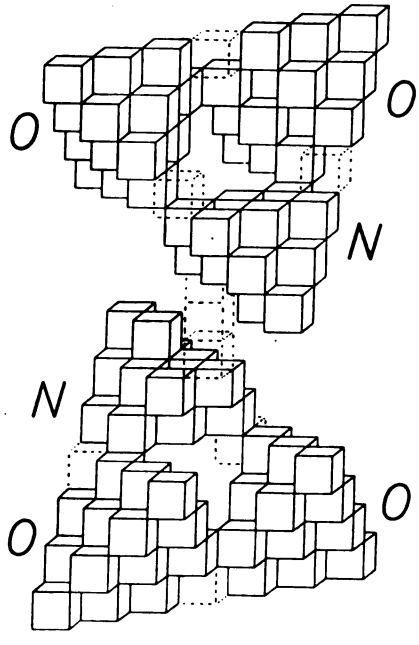


Fig. 14.
N_2O_4.

kann. In dieser sehen wir unten den gleichen Dreiring wie in Fig. 13, nur ist jetzt die Wasserstoffvalenz bloß noch strichpunktiert dargestellt. Das Verständnis für den oben darauf gesetzten zweiten Dreiring gleicher Art eröffnet sich uns am ehesten, wenn wir uns vorstellen, der erste sei um volle 180° um diesen Valenzwürfel als Drehpunkt nach oben und rechts vorn hin heraufgeklappt. Um die gegenseitige Überdeckung der Mittelpartien zu vermeiden, ist der Kunstgriff angewandt worden, daß der ganze obere Dreiring um 2 Würfelkantenlängen aus seiner wahren Lage nach oben hin verschoben gezeichnet ist. Der Valenzwürfel des oberen und der des unteren Stickstoffs sind also in Wirklichkeit identisch zu setzen, das heißt, der obere Dreiring ist eigentlich um 2 Würfelkantenlängen nach unten gesenkt zu denken. Die beiden Stickstoffatome stehen dann also in genau derselben räumlichen Beziehung zueinander wie früher beim Hydrazin (Fig. 6). Das wird bereits beim Vergleichen der Fig. 6 und 14 offensichtlich, wenn wir uns beispielsweise das in Fig. 6 gezeichnete Modell um 90° um die durch den verbindenden Valenzwürfel hindurch gehende Vertikalachse gedreht denken. Der Zerfall des nur bei niederer Temperatur existenzfähigen Doppelmoleküls N_2O_4 in seine beiden Komponenten NO_2 ist wohl modellmäßig so zu erklären, daß die das große Molekül der Fig. 14 zusammenkittende Kraft an sich nur gering ist und schon durch die fortschreitende Eigenwärmebewegung der beiden Partner aufgehoben wird.

Wir wollen im folgenden den mehrmals wiederkehrenden raumgeometrischen Unterschied zwischen den beiden Dreiringmolekülen der salpetrigen Säure (Fig. 12) und des NO_2 (Fig. 13) kurz dahin charakterisieren, daß im ersten Falle die freie Valenzstelle des Stickstoffs in der Pyramidenbasis, beim NO_2 aber nahe der Pyramidenspitze gelegen ist. In Stellung I kann sie wirklich mit H besetzt werden, in Stellung II aber bleibt sie infolge Abschirmung leer.

Die neugewonnene Erkenntnis eröffnet sogleich weitere Möglichkeiten. Wir werden erwarten, daß dem Stickoxydul N_2O die Konstellation der Fig. 15 zukommt, wobei also zwei Stickstoffatome

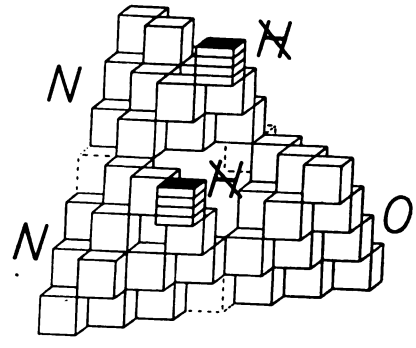


Fig. 15.
N_2O.

in Spitzenstellung mit einem Sauerstoffatom zum Dreiring zusammengetreten sind. Wieder kann es nicht zur Besetzung der beiden an sich vorhandenen Valenzstellen kommen. Was die gebräuchlichste Darstellungsweise des Stickoxyduls mittels Zersetzung von Ammoniumnitrat anlangt, so sei schon in diesem Zusammenhange darauf aufmerksam gemacht, daß im HNO_3-Ring der N sowie ein O bereits in der gleichen räumlichen Zuordnung vorhanden sind wie im späteren Zersetzungsprodukt. Daraus ergibt sich ein Hinweis auf die wahrscheinliche Konstitution der Ammoniumsalze und damit der NH_4-Gruppe, auf die jedoch erst später ausführlich zurückzukommen sein wird.

Nachdem wir bereits die Dreiringe O_3, NO_2 und N_2O kennen gelernt haben, liegt der Analogieschluß auf die Existenz eines N_3-Ringes (Fig. 16) sehr nahe. Nun erhält man bekanntlich unter nahezu denselben Bedingungen, unter denen die Ozonbildung vonstatten geht, aktiven Stickstoff mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, und M. Trautz[1]) nimmt an, daß der aktive Stickstoff bei tiefen Temperaturen überwiegend aus N_3 besteht.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **25**, 297 (1919).

Digitized by Google

Wir werden danach geneigt sein, ihm die Dreiringstruktur der Fig. 16 zuzuschreiben, um so mehr, als auch aktivierter Sauerstoff ein wenngleich nur sehr kurzes Nachleuchten zeigt. Dieses letztere dürfte in beiden Fällen auf den infolge sehr geringer Beständigkeit der Ringe bald einsetzenden Zerfall, bzw. die Wiederbildung der stabileren Formen O_2 und N_2 zurückzuführen sein. Mit dieser Auffassung steht es nicht im Widerspruch, wenn man neuerdings die Anwesenheit von atomarem Stickstoff im aktivierten Gemisch annimmt, da solcher natürlich beim Zerfall des Dreierkomplexes immer intermediär entstehen muß[1]).

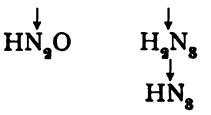
Der Übergangsreihe

$$O_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O \rightarrow N_3$$

mit Stickstoff durchweg in Pyramidenspitzenstellung würde eine Dreiringfolge

$$O_3 \rightarrow HNO_2 \rightarrow H_2N_2O \rightarrow H_3N_3$$

mit lediglich basisständigem Stickstoff entsprechen. Von den theoretisch zu erwartenden Stickstoffverbindungen ist aber nur die salpetrige Säure bekannt und schon abgehandelt. Als weitere Möglichkeit könnten vielleicht Mischformen zwischen beiden Stickstoffstellungsarten existieren:



Davon ist nur die letzte Molekülart bisher aufgefunden worden: es ist die Stickwasserstoffsäure (Fig. 17). In ihr wären also nach unserer Auffassung zwei N in Spitzenstellung sowie ein N in Basisstellung zusammengetreten anzunehmen. Die sich in dieser Weise ausprägende ringförmige Struktur

hat man jetzt zwar aufgegeben und sich der von von A. Angeli aufgestellten Strukturformel

$$HN : N \vdots N$$

zugewandt, ebenso wie man statt der früheren Ringformel für das Stickoxydul

zur Zeit der linearen Form

$$O : N \vdots N$$

den Vorzug gibt. In der Annahme von dreiwertigem Stickstoff neben fünfwertigem scheint mir indessen eine größere Willkür zu liegen als bei der Ringauffassung mit strenger Dreiwertigkeit, zumal nach meiner Darstellung die genetische Beziehung, der zuliebe man die Abkehr von der früheren Auffassung vorgenommen hatte, entfällt. Im Gegenteil: gerade die gewöhnliche Darstellungsweise der Stickwasserstoffsäure aus Stickoxydul und Natriumamid scheint mir ein gewichtiges Argument für die Richtigkeit meiner Vorstellung abzugeben; denn das Stickoxydul

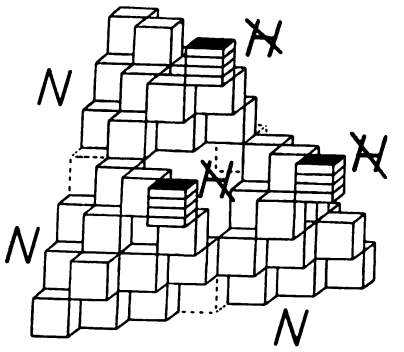


Fig. 16.
N_3 (aktiver N).

enthält nach Fig. 15 bereits die beiden basisständigen Stickstoffatome der Stickwasserstoffsäure (Fig. 17), und die Methode von Wislicenus läuft lediglich darauf hinaus, den Sauerstoff aus dem alten Dreiring

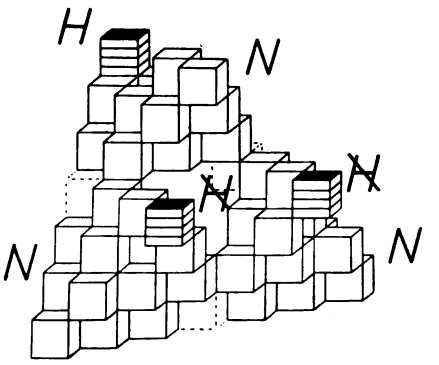


Fig. 17.
N_3H (Stickwasserstoffsäure).

fortzunehmen und an seiner Stelle einen weiteren Stickstoff als Ersatz einzuschieben, aber zum Unterschied von den beiden schon vorhandenen jetzt in Basisstellung. Ja noch mehr: die Reaktion läßt sich modellmäßig ganz genau bis in alle Einzelheiten verfolgen. Da wir später einen gleichfalls mit Wasserabspaltung verbundenen Verlauf an Hand der Figuren 25 und 26 eingehender kennen lernen werden, verzichte ich an dieser Stelle auf eine ausführliche bildliche Wiedergabe. Ein weiterer Grund für die Richtigkeit meiner Argumentation liegt in der bekannten Tatsache, daß die Acide, die Salze der Stickwasserstoffsäure, starke Anklänge an die Chloride aufweisen. Wir werden später sehen, daß die Konfiguration der Chlorwasserstoffsäure in meiner Modelldarstellung der der Stickwasserstoffsäure ganz außerordentlich ähnlich ist.

[1]) Ztschr. Elektrochem. **35**, 733 (1929).

Digitized by Google

Röntgenometrisch dürfte dem N_3-Ring insofern nicht ohne Schwierigkeiten exakt beizukommen sein, als die drei Atome im Gegensatz zum Ozonring (Ursprung III, 2 Fig. 10) nicht die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen, sondern ein etwas schiefliegendes gleichschenkliges Dreieck formieren, so daß die Gefahr besteht, daß man nur die Abstandsprojektionen ermittelt.

Zur raumgeometrischen Erklärung der beiden wichtigsten Oxyde des Stickstoffs, des Sesquioxyds (Trioxyds) N_2O_3 sowie des Pentoxyds N_2O_5, bedarf es nach dem vorhergehenden keinerlei neuer Annahmen. Beide Modelle ergeben sich vielmehr ganz von selbst als absolute Notwendigkeiten. Beide

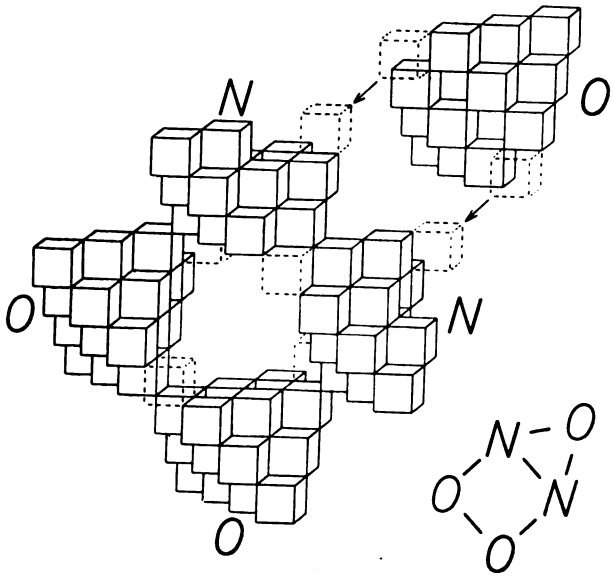


Fig. 18.
N_2O_3.

beruhen auf der Fähigkeit des Stickstoffs sowohl als auch des Sauerstoffs zur ringförmigen Absättigung ihrer freien Valenzen. Leider lassen sich die außerordentlich engen Beziehungen zwischen allen Stickoxyden zeichnerisch nicht besonders gut wiedergeben, und ich kann an dieser Stelle nur wiederholen, daß die Abbildungen in jedem Falle bloß schlechte Surrogate der wirklichen Raumgebilde sein können. Ihre Bedeutung kann lediglich darin bestehen, daß sie Anweisung geben wollen zur Selbstherstellung der körperlichen Modelle. So kommt es in der Fig. 18, die das Stickstofftrioxyd darstellen soll, nicht besonders deutlich zum Ausdruck, daß in diesem Falle die beiden Stickstoffatome genau die gleiche räumliche Lage zueinander einnehmen wie beim Stickoxydul der Fig. 15. Wir bezeichneten sie vorhin kurz als Spitzenstellung. Während beim N_2O tatsächlich die Dreierpyramide durch geeignetes Einfügen des Sauerstoffpartners in den Ring, ganz wie beim Ozon, zustande kam und die beiden Spitzenvalenzen durch die nahe Nachbarschaft abgeschirmt wurden und somit nicht zur Besetzung kamen, haben beim N_2O_3 sämtliche drei Sauerstoffe eine andere Anordnung. Einer von ihnen nämlich schlägt eine Brücke zwischen den beiden infolge Wegfalls des dritten Pyramidenbildners frei gewordenen Spitzenvalenzen: es ist das in der Figur der Deutlichkeit halber nach rechts oben hinaus gerückte Gebilde, das also in Wirklichkeit im Sinne der beiden Pfeile an die N_2-Kombination so weit herangeschoben gedacht werden muß, bis die an den Pfeilenden befindlichen getrennt gezeichneten Valenzwürfel zusammenfallen. Die beiden anderen, durch Fortfall des Sauerstoffringschließers im N_2O frei gewordenen Valenzstellen aber werden durch eine Doppelbrücke von Sauerstoffatomen genau in derselben Weise miteinander verbunden, wie das beispielsweise in der Fig. 8 bei der Kohlensäure oder in Fig. 10 bei der Salpetersäure der Fall ist. Zum Unterschiede von den beiden letzterwähnten Figuren, bei denen je ein C- bzw. N-Atom mit drei O-Atomen zum Vierring zusammentraten, liegt also beim N_2O_3 zwar gleichfalls ein Vierring vor, der aber neben zwei benachbarten N nur noch zwei O enthält und bei dem ferner die beiden nach außen ragenden freien N-Valenzstellen durch einen weiteren O, also unter gleichzeitiger Dreiringbildung, geschlossen sind. Nebenbei bemerkt, ist dieser letzte Dreiring von etwas anderer Art als die früher betrachteten. Das muß schon wegen des Wegfalls der Abschirmung so sein. Im Gegensatz zum N_2O (Fig. 15), bei dem zwei Valenzstellen abgeschirmt waren und aus diesem Grunde nicht mit Wasserstoff besetzt werden konnten, sind also beim N_2O_3 (Fig. 18) keine Valenzstellen abgeschirmt, sondern sämtlich durch O-Brückenbildung abgesättigt.

Wenngleich es bei oberflächlicher Betrachtung so scheinen mag, als ob damit alle theoretischen Kombinationsmöglichkeiten erschöpft wären, so belehrt uns doch die Fig. 19 eines besseren. Es gibt ja außer der Zuordnung zweier N-Atome analog der Pyramidenspitzenstellung, wie sie beim N_2O (Fig. 15) und beim N_2O_3 (Fig. 18) eine Rolle spielte, auch noch die Möglichkeit der Koordination in Basisstellung (Fig. 19). Beim Vergleichen der Figuren 18 und 19 überblickt man sofort deutlich die diesbezüglichen Verhältnisse. Der dritte, im vorliegenden Falle gar nicht vorhandene Pyramidenpartner wäre hinter den beiden N eingefügt zu denken. Die in den Basisecken gelegenen Imidvalenzen können jetzt nicht mehr durch einen O_3-Ring miteinander verbunden werden, wohl aber durch die gezeichnete O_3-Kette dergestalt, daß im ganzen ein aus drei Sauerstoffen und zwei Stickstoffen zusammengesetzter Fünfring herauskommt. Nebenbei bemerkt, ist dies räumlich das gleiche Gebilde, von dem sich auch der später zu erörternde Pyrrolring ableitet. Von den je in der Dreizahl vorhandenen Stickstoffvalenzen ist also eine zwischen den beiden N selber zur Absättigung gelangt, eine zweite in den Fünfring eingefügt. Die dritte endlich formiert mit zwei weiteren

Digitized by Google

O einen Vierring, dessen O-Hälfte aber der Deutlichkeit halber nach rechts oben hinausgerückt gezeichnet ist und im Sinne der beigegebenen langen Pfeile so weit parallel verschoben werden muß, bis die an der Schnittstelle beiderseits noch freien Valenzwürfel miteinander zur Deckung gelangen. Das Schema rechts unterhalb der Fig. 19 gibt wohl am einfachsten mit Hilfe der Symbole und der altüblichen Bindestriche die Absättigungsverhältnisse der Valenzen einigermaßen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend wieder.

Der im Stickstoffpentoxyd vorkommende Vierring ist übrigens keineswegs identisch mit dem in der Kohlensäure und der Salpetersäure. Hier lagen die Achsen der Ringglieder sämtlich in der Ringebene, und die die Atome verknüpfenden Valenzwürfel bildeten ein Tetraeder miteinander. Beim Vierring des N_2O_5 dagegen sind sämtliche Atomachsen gleichmäßig gegen die Ringebene geneigt, und die Valenzwürfel stehen in den Ecken eines Rhombus, dessen kleinere Diagonale ebenso lang ist wie die frühere Tetraederkante. Ähnliche Verhältnisse könnten vielleicht auch beim N_2O_8 obwalten, das dadurch einen ringsum besser abgeglichenen Bau bekäme. Eine endgültige Entscheidung im einen oder anderen Sinne ist nur unter Hinzuziehung der tatsächlichen Kristallformen möglich.

Auf alle Fälle erscheint der Sauerstoff stets streng zweiwertig, der Stickstoff durchweg dreiwertig. Es entfällt also damit die Notwendigkeit der willkürlichen Annahme eines Wertigkeitswandels vollkommen. Im hypothetischen Ammonium ist der Stickstoff nicht anderswertig. Ebenso wenig sind im Acetylen, im Stickstoffmolekül, im Kohlenoxyd, im Stickoxyd NO sowie im Cyanwasserstoff andere Wertigkeiten als die normalen im Spiele. Nur um die vorliegende Abhandlung nicht gar zu lang werden zu lassen, wird die Darstellung dieser Verhältnisse einer späteren Arbeit vorbehalten. Es liegen ohnehin bisher nur wenige röntgenometrische Befunde über Stickstoffverbindungen vor, die als Bestätigung der vorgetragenen Anschauungen herangezogen werden könnten. Um so mehr ist es an der Zeit, jetzt auf eine der komplizierteren zu sprechen zu kommen, zumal sich gerade dabei die erwünschte Gelegenheit bietet, wieder einmal zu zeigen, daß die zunächst rein theoretisch entwickelten Modelle sich mit den bisherigen wissenschaftlichen Ergebnissen zahlenmäßig im Einklang befinden.

Es ist das Hexamethylentetramin (Urotropin). H. Mark[1]) hat bereits vor einigen Jahren röntgenographisch nachgewiesen, daß in dieser Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_2)_6N_4$ die Stickstoffatome in den Ecken eines Tetraeders stehen, die Kohlenstoffatome aber in den Ecken eines diesem umschriebenen Oktaeders. Als Atomabstände gibt er an der ersterwähnten Stelle an:

$$C \rightarrow N\text{: } 1{,}40 \text{ bis } 1{,}50 \cdot 10^{-8} \text{ cm};$$

in der zweiten Quelle entscheidet er sich für den höheren Wert:

$$C \rightarrow N\text{: } 1{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$
$$\text{außerdem } C \rightarrow C\text{: } 3{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Der Verfasser hat diesen Körper unter alleiniger Verwendung der bisher beschriebenen Modelle eindeutig modellmäßig darstellen können. Wegen der Schwierigkeit der bildlichen Wiedergabe des Ganzen ist in den nachfolgenden Figuren der Kunstgriff angewendet worden, daß immer nur gewisse Teile gesondert herausgegriffen und gezeichnet worden sind. An Hand der Figuren 20

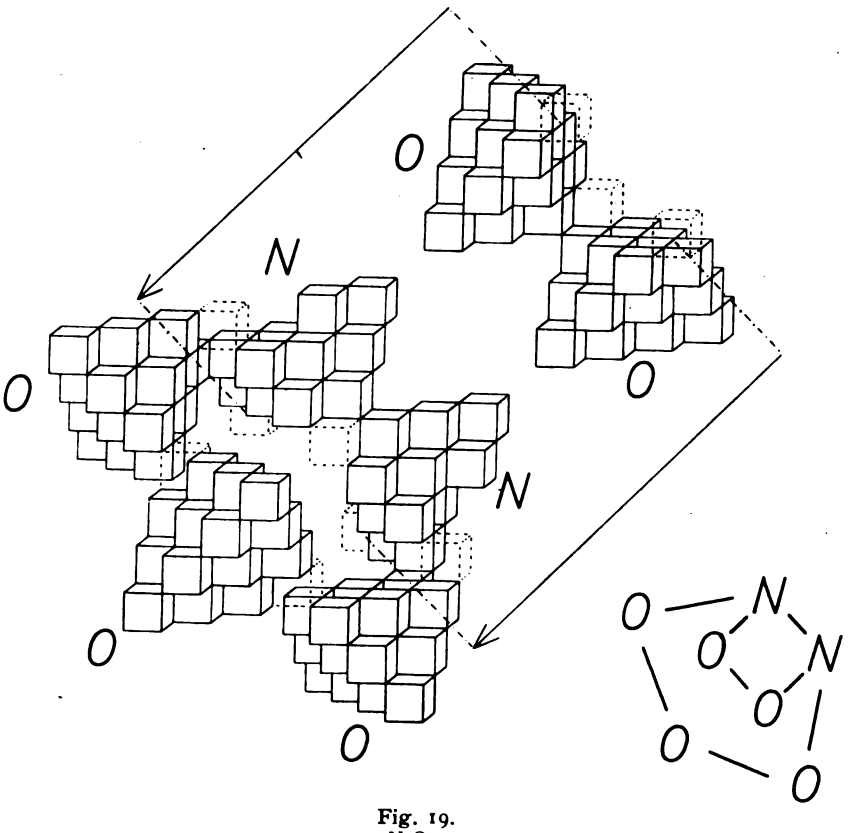


Fig. 19.
N_2O_5.

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **107**, 181 (1923); Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1820—1827 (1924).

Digitized by Google

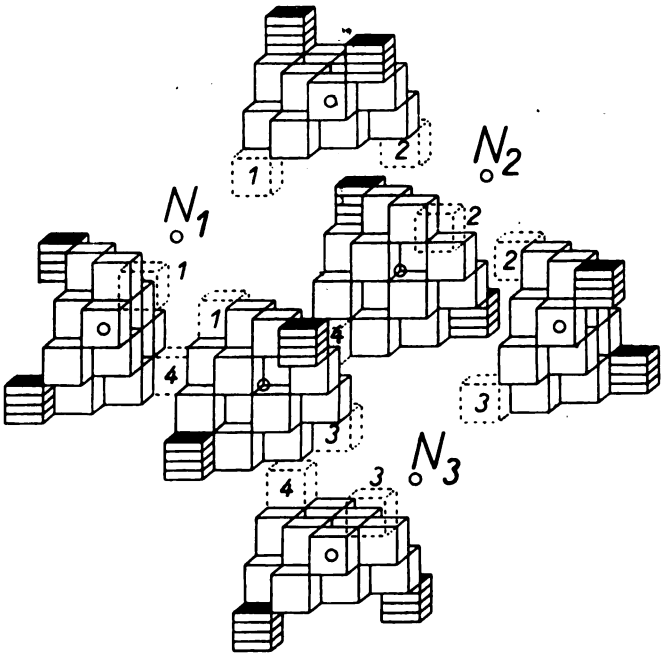


Fig. 20.
Hexamethylentetramin I: $(CH_2)_6$ ausführlich

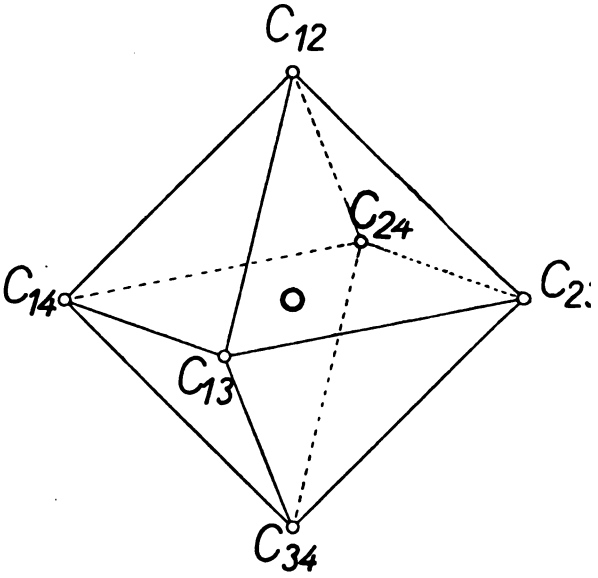


Fig. 21.
Hexamethylentetramin Ia: C-Oktaeder-Schema.

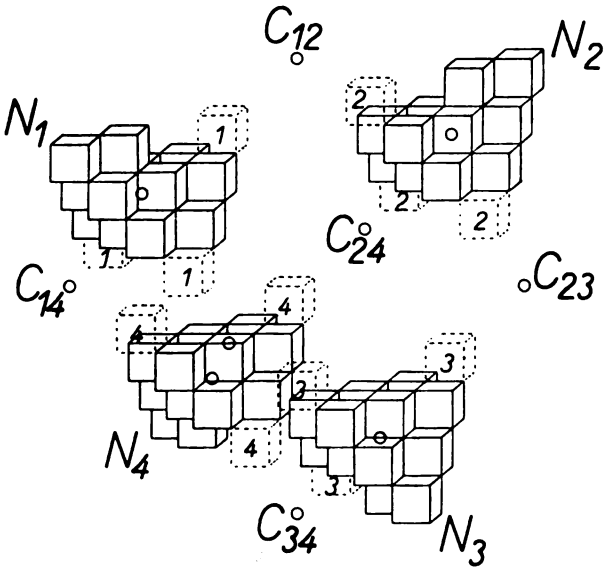


Fig. 22.
Hexamethylentetramin II: N_4, ausführlich.

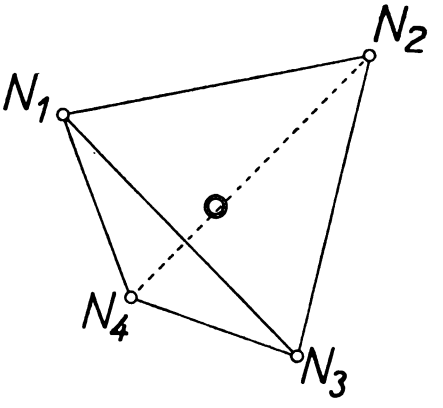


Fig. 23.
Hexamethylentetramin IIa: N-Tetraeder, schematisch.

bis 26 dürfte es aber doch nicht allzu schwer sein, das ganze Gebilde zu rekonstruieren.

Fig. 20 gibt nur die sechs Methylengruppen in ihrer richtigen räumlichen Zuordnung wieder. Die vier Stickstoffatome sind also daraus fortgenommen gedacht und nur drei davon fortlaufend numeriert durch die Lage ihrer Schwerpunkte angedeutet. Die Kohlenstoffe stehen in Übereinstimmung mit dem Markschen Befund tatsächlich in den Ecken eines Oktaeders, das in der besonderen Fig. 21 noch einmal bloß schematisch abgebildet ist. Die Atomachsen haben dieselbe Richtung wie die Oktaederachsen. Die Wasserstoffatome sind den Kohlenstoffatomen jeweilig nach außen hin aufgesetzt. Nach innen zu liegen die gestrichelt hervorgehobenen Valenzwürfel, die die Verkettung mit den hinzu zu denkenden Stickstoffatomen bewirken. Die hineingeschriebenen Zahlen geben an, zu welchem Stickstoffatom sie hinüberleiten.

Umgekehrt sind in Fig. 22 die Kohlenstoffe weggenommen und bloß die vier Stickstoffatome ausführlich dargestellt. Ihre verknüpfenden Valenzwürfel tragen die entsprechende Bezifferung wie vorhin. Die mit der gleichen Zahl versehenen Valenzwürfel einmal der Kohlenstoffe (Fig. 20), andererseits der Stickstoffe (Fig. 22) sind also in Wirklich-

Digitized by Google

keit als identisch anzusehen. Die Kohlenstoffe der Fig. 20 sind in Fig. 22 nur durch ihre Schwerpunkte in richtiger räumlicher Lage angedeutet. Die ihren Symbolen angehängten Zahlen sind getrennt zu lesende Indices, deren Bedeutung die Figuren ohne weiteres dartun. In Fig. 21 war bereits dieselbe Indexbezeichnung vorweggenommen. Fig. 23 gibt das Stickstofftetraeder noch einmal im Schema wieder.

Die beiden Figuren 20 und 22 sind also eigentlich ineinander projiziert zu denken. Die Angabe der Schwerpunkte in beiden Fällen erleichtert die gegenseitige richtige Zuordnung dabei.

Um die enge Verzahnung der Kohlenstoff- sowie der Stickstoffatome wenigstens in einigen Fällen drastisch vorzuführen, ist die Fig. 24 beigegeben. Aus den Bezeichnungen ergibt sich von selbst, daß hier der ganze nach vorn zu liegende Teil des Modelles im Zusammenhange dargestellt ist, während die mehr nach hinten zu gelegenen Atome, die durch die bildliche Wiedergabe ohnehin größtenteils verdeckt worden wären, gewissermaßen abmontiert worden sind, um die anderen um so deutlicher hervortreten zu lassen. Von dem insgesamt zwölf große C- sowie N-Atome umfassenden Komplex fehlen sonach bloß vier. Sie lassen sich leicht sinngemäß ergänzen. Wie sich beim Vergleichen der Fig. 24 mit früheren Darstellungen (Ursprung III, 1a und 1b) ohne weiteres zeigt, liegt gar nichts anderes als die Benzolsechsringkombination vor, nur mit dem Unterschiede, daß jetzt C- und N-Atome miteinander abwechseln.

Nachdem wir so, wie ich denke, an Hand der Figuren 20 bis 24 Klarheit gewonnen haben über die räumlichen Verhältnisse, ist es an der Zeit, daraus die quantitativen Schlüsse zu ziehen. Im Benzolring war der Abstand von zwei benachbarten C-Atomen in Wahrheit (Ursprung III, 1a)

$$1{,}5414 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

in der Projektion

$$1{,}4532 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Für den im vorliegenden Falle eingeschalteten Stick stoff ändern sich zwar die Zahlen etwas, aber nur ganz minimal, wie wir gesehen haben. Im großen und ganzen können wir also mit ausreichender Genauigkeit mit den Kohlenstoffdaten rechnen. Der modellmäßig errechnete Wert stimmt demnach mit dem von Mark ermittelten, oben angegebenen 1,5 recht gut überein.

Was die andere Angabe von Mark über den Abstand C → C anlangt, so kann die Frage aufgeworfen werden, ob damit die Oktaederkante oder die -achse gemeint sei. Nach der Art der Auswertung der Roentgenogramme kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß sich die Feststellung nur auf die Achsendistanz beziehen kann. Diese aber berechnet sich an unserem Modell zu

$$12\,x = 3{,}5597 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Der Wert weicht um rund 6% von dem von Mark 1924 angegebenen ab. Dennoch ist die Übereinstimmung gut zu nennen, wenn man bedenkt, daß die damalige Meßgenauigkeit allerhöchstens etwa 10% betrug. In derselben Markschen Arbeit finden sich übrigens die früher (Ursprung III, 2) erwähnten

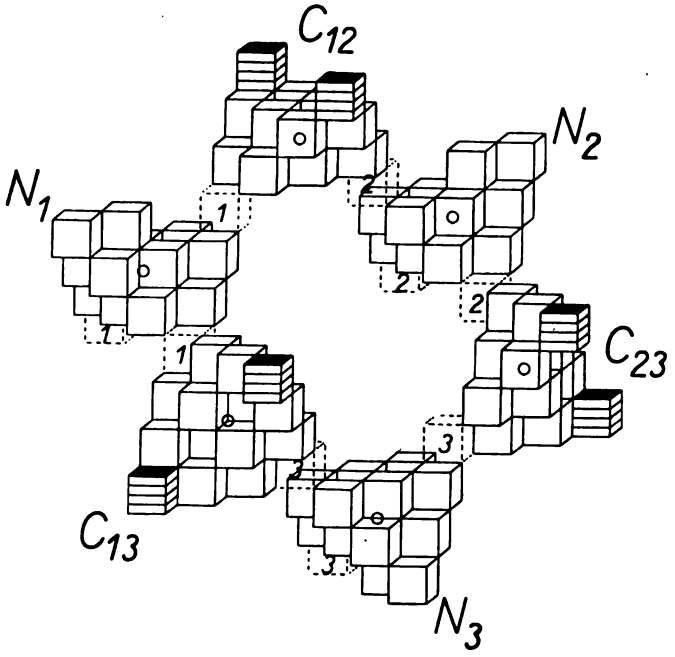


Fig. 24.
Hexamethylentetramin III: Sechsring-Kombination mit abwechselnden C und N.

Fehlschlüsse bezüglich des Pentaerythrits. Ich zweifle nicht daran, daß neue Nachmessungen mit den inzwischen wesentlich verbesserten Hilfsmitteln ein günstigeres Resultat liefern werden.

Bezüglich der Valenzwinkel macht Mark völlig unzutreffende Angaben, die wohl auf das Fehlen eines entsprechenden Modells zurückzuführen sind. Der von ihm erwähnte Winkel von 120° zwischen den drei gleichwertigen N-Valenzen dürfte auf der scheinbar naheliegenden, primitiven Vorstellung beruhen, daß das N-Atom in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks liegt, dessen Ecken im Ammoniak mit H besetzt sind. Auch der andere Winkel von 72° kann nicht richtig sein.

Das beschriebene Modell des Hexamethylentetramins gibt uns nicht nur quantitative Auskunft über den Bau dieses Moleküls. Es gestattet uns vielmehr auch einen Einblick in den bei seiner Entstehung wirksamen Mechanismus. Bekanntlich bildet sich dieser Körper aus Formaldehyd und Ammoniak nach der Formel:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

Fig. 25 zeigt in der Mitte ein Formaldehydmolekül in genau der gleichen Stellung wie bereits in Fig. 4 von Ursprung III, 2. Flankiert wird es zu beiden Seiten von je einem Ammoniakmolekül. Die Stick-

Digitized by Google

stoffatome tragen schon den gleichen Index, unter dem sie später auftreten. Wenn wir annehmen, daß sich die beiden seitlichen Komponenten in den Pfeilrichtungen auf das Formaldehydmolekül losbewegen, so wird sich schließlich der Fall ereignen, daß die beiden durch besondere kleine Vorgang zu der im oberen Teil der Fig. 26 abgebildeten neuen Konstellation zusammengeschweißt worden, die wiederum laut Fig. 24 gar nichts anderes ist als der Beginn der obersten Kante des Hexamethylentetramins. Wir brauchen uns jetzt bloß vorzustellen, daß der soeben eingeleitete Bildungsvorgang sich in genau derselben Weise im ganzen sechsmal wiederholt, und das große neue Molekül steht fertig vor uns. Dabei zeigt es sich, daß das Abrücken des sechsmal gebildeten Wassers aus räumlichen Hinderungsgründen gar nicht in der Pfeilrichtung der Fig. 26 erfolgen kann, sondern senkrecht dazu nach vorn oder nach hinten zu. Alle sechs Wassermoleküle werden also gewissermaßen senkrecht zur Atomachse des Sauerstoffs und gleichzeitig senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Wasserstoffe seitlich herausgefahren. Bildlich läßt sich dieser Vorgang nur unzureichend ausführlich schildern; an dem wirklichen körperlichen Modell wirkt er direkt verblüffend. Er steht, wie schon früher gelegentlich kurz erwähnt, keineswegs vereinzelt da. Allem Anschein nach ist die geschilderte Fortbewegungsmöglichkeit nicht in der Atomachsenrichtung, sondern senkrecht zu ihr, geradezu typisch für das Zusammentreten und das Auseinandergehen von Atomen und Molekülen.

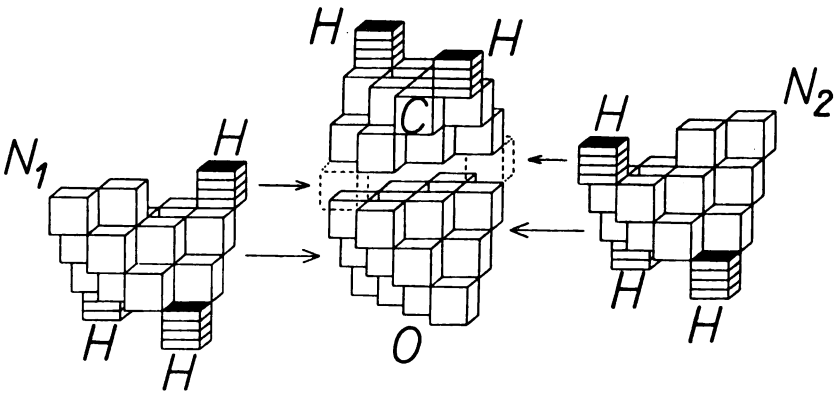


Fig. 25.
Bildungsweise des $(CH_2)_6N_4$: Formaldehyd, flankiert von 2 NH_3.

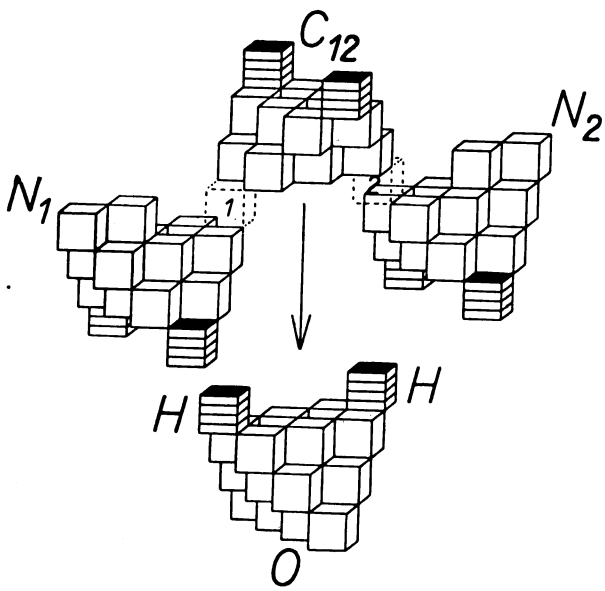


Fig. 26.
Bildungsweise des $(CH_2)_6N_4$ II: Ringschluß unter H_2O-Abspaltung.

Der Verfasser hat in seinen bisherigen Veröffentlichungen über die Atomformen des Kohlenstoffs (Ursprung III, 1a und 1b), Sauerstoffs (Ursprung III, 2) und Stickstoffs (Ursprung III, 3) ganz bewußt auf bestimmte Annahmen über die Natur des aus Proton plus Elektron bestehenden Orthons, seines eigentlichen universellen Bausteins der gesamten Materie, verzichtet. Er wollte eben vorläufig nichts weiter geben als eine sozusagen rein geometrische Anatomie der Atome und Moleküle. Mit Hilfe spezieller Festsetzungen über den wahrscheinlichen Mechanismus der Bestandteile des Orthons läßt sich unschwer an viele physikalische Erscheinungen anknüpfen; z. B. lassen sich die Maxwellschen Gleichungen ableiten. Es ist ferner möglich, das Newtonsche Gravitationsgesetz neu zu fundieren, sowie Wellenlängen zu berechnen. Dabei ergeben sich überwältigende neue Gesichtspunkte für die gesamte Naturauffassung, die Physik und Chemie auf eine vollkommen neue, gemeinsame Grundlage stellen.

Zunächst werden die Veröffentlichungen über Einzelatomformen programmgemäß fortgesetzt. Wenn dann genügend Material zusammengetragen sein

Pfeile markierten, vorläufig noch im Ammoniakverbande befindlichen Wasserstoffatome gerade an die Stelle der beiden bisherigen von Masse freien Valenzwürfel gelangen, die im Formaldehyd den Zusammenhalt zwischen dem Kohlenstoff und dem Sauerstoff besorgen. Dadurch aber stellen sich dort neue Spannungsverhältnisse ein, und wir müssen folgern, daß die Wasserstoffe infolgedessen zu dem ehemaligen Formaldehydsauerstoff hinüberwechseln und mit diesem zusammen die Wasserkonstellation bilden. In Fig. 26 ist diese in der Pfeilrichtung nach unten hin abgesunken dargestellt. Die drei bisherigen Einzelmoleküle aber sind durch diesen

Digitized by Google

wird, soll als Schlußstein der ganzen Abhandlungsreihe „Über den gemeinsamen Ursprung aller Atome" die Beziehung hergestellt werden zu den bekannten, jedoch in ihrer wahren Natur noch nicht erkannten Raumgittern der Kristalle. Es ist tatsächlich möglich, „aus den speziellen Atomformen deduktiv Kristallgitter und Kristallformen der verschiedenen Verbindungen herzuleiten" (Ursprung II, Vorbemerkung).

(Eingegangen 25. September 1929.)

DIE HYDRATE DES CHLORKALKS.

Von *Bernhard Neumann* und *Herbert Haebler.*

Bei unsern früheren Versuchen zur Aufklärung der Konstitution des Chlorkalks[1]) (Neumann und Hauck) war uns aufgefallen, daß im Chlorierungsgefäß infolge der eintretenden Reaktionswärme zuerst Wassertröpfchen sich an der Wand kondensierten, die nachher wieder verschwanden, ohne daß der Chlorkalk dadurch naß geworden wäre. Das führte zur Vermutung, daß vielleicht mehrere Hydrate des Chlorkalks existieren.

Die nachfolgende Untersuchung bestätigte diese Annahme. Es wurden zunächst wieder Chlorierungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen und der Wassergehalt des entstandenen Produktes in verschiedener Weise direkt bestimmt. Schließlich wurden auch noch Dampfdruckmessungen ausgeführt.

Auf die ältere Chlorkalk-Literatur braucht hier nicht mehr eingegangen zu werden, da dieselbe in unsrer schon erwähnten Arbeit angeführt ist. Es sollen hier nur ganz kurz einige Arbeiten angeführt werden, die zeigen werden, welche verschiedenartigen Ansichten über das Hydratwasser im Chlorkalk bestanden.

Kolb[2]) gab 1868 dem Chlorkalk die Formel $2\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,H_2O + Ca(OH)_2$. Da die früheren Autoren unter Chlorkalk nur die Verbindung $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$ verstehen, ohne den freien Kalk in die Formel einzubeziehen, so enthält dieser Chlorkalk 1 Mol H_2O.

Goepner[3]) zeigte, daß der Chlorkalk neben freiem Kalkhydrat die Formel $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$ besitzt. Er will einen solchen mit weniger als $^1/_4$ Mol H_2O dargestellt haben. Opl[4]) entgegnete ihm, daß die Verbindung $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$, ebenso wie $CaCl_2$, mehrere Mol Hydratwasser binden kann, was durch die von Junker und Richter besonders betonte Hygroskopizität des Chlorkalkes sehr wahrscheinlich gemacht war. Kopfer[5]) bezweifelte überhaupt, das Vorhandensein der Verbindung $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$ und behauptete, daß diese, wenn überhaupt, nur in wasserfreiem Zustande bestehen könnte. Stahlschmidt[1]) dagegen fand, daß der Chlorkalk bei seiner Chlorierung 2 Mol Wasser abgibt und nur 1 Mol H_2O fest gebunden enthält. Lunge und Schäppi[2]) behaupteten zuerst, daß zur Konstitution des Chlorkalks kein Wasser gehöre, da der Chlorkalk beim Erhitzen den größten Teil seines Wassers abgibt, später dagegen gaben sie an, daß das vor Rotglut entweichende Wasser als Konstitutionswasser anzusehen sei, während das bei Rotglut freiwerdende Wasser als an freien Kalk gebunden betrachtet werden müsse. Ditz[3]) kommt mit seinen vielen Chlorkalktypen zu ganz verschiedenen Wassergehalten. Auch durch Arbeiten aus neuerer Zeit ist nichts Bestimmtes ermittelt worden. O'Connor[4]) will bei seinen Untersuchungen über den Chlorkalk sogar folgende Verbindungen identifiziert haben: $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$, $Ca(ClO)_2 . 2\,CaO . 2\,H_2O$ und $Ca(ClO)_2 . 3\,CaO . 3\,H_2O$.

Wir hatten seinerzeit auf Grund exakter Untersuchungen mit chemisch reinen Ausgangsmaterialien und durch Beseitigung des adhärierenden Chlors für den Chlorkalk die Konstitutionsformel

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} . CaO . 6\,H_2O$$

ermittelt, die sich aus den Analysen einwandsfrei ergab.

Die Chlorierung.

Die Chlorierung wurde wie früher mit Kalkhydrat, das aus chemisch reinem CaO hergestellt war, und das 4% Wasserüberschuß enthielt, vorgenommen. Zur bequemeren Herstellung dieses Kalkhydrates wurden jetzt 8 g CaO mit der entsprechenden Wassermenge in einer starkwandigen Pulverflasche mit gutem Glasschliff geschüttelt und in derselben ohne zu öffnen abkühlen gelassen. Auf diese Weise gelang es, ein ganz gleichmäßig befeuchtetes $Ca(OH)_2$ zu erhalten. (Bei zu großen Substanzmengen zersprengt der Wasserdampfdruck die Flasche.)

Chloriert wurde zunächst bei 35 bis 40° C, d. h. bei der Temperatur, die sich durch die Reaktionswärme von selbst einstellt und die als die günstigste

[1]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 18 (1926).
[2]) Dingl. Pol. Journ. **187**, 55 (1868).
[3]) Dingl. Pol. Journ. **209**, 204 (1875).
[4]) Dingl. Pol. Journ. **215**, 233, 225 (1875).
[5]) Dingl. Pol. Journ. **177**, 246 (1875).

[1]) Dingl. Pol. Journ. **221**, 243, 335 (1876).
[2]) Dingl. Pol. Journ. **237**, 63 (1881).
[3]) Ztschr. angew. Chemie **14**, 3, 25, 49, 105 (1901); **15**, 749 (1902).
[4]) Journ. Chem. Soc. 1927, 2700.

Digitized by Google

Chlorierungstemperatur gilt. Es wurde Bomben-Chlor verwendet, es wurde aber besondere Sorgfalt darauf verwendet, daß keine Spur Wasser in das Reaktionsprodukt gelangen konnte. Zu diesem Zwecke wurde nicht nur das Chlor durch ein langes Chlorcalciumrohr und konz. Schwefelsäure geleitet, sondern es wurde auch der Stickstoff (nach Durchgang durch eine Waschflasche mit Natronlauge und mit Pyrogallol) mit Schwefelsäure getrocknet.

Nachstehend sind in Tabelle 1 eine Anzahl der in dieser Weise hergestellten Chlorkalke mit ihrer Zusammensetzung angegeben. Chloriert wurden immer je 2 g.

Tabelle 1.

Wasser-überschuß	3,75%	3,75%	3,75%	4,00%	4,00%	4,00%
Chloriert	1½ St.	2 St.	3 St.	1½ St.	2 St.	3 St.
Bleich. Cl	42,45	43,12	44,51	42,50	43,43	44,20
Abgeblasen	45 Min.	30 Min.	30 Min.	45 Min.	30 Min.	30 Min.
Bleich. Cl	41,70	41,89	41,81	41,87	41,72	41,76
Gesamt-Cl	41,70	41,89	41,81	41,87	41,72	41,76
Gesamt-CaO	44,18	44,15	44,10	44,05	44,16	44,02
Freies CaO	11,19	11,06	11,04	11,98	11,18	11,00
Chlorid-Cl	—	—	—	—	—	—
Chlorat-Cl	—	—	—	—	—	—
H_2O	14,12	13,96	14,09	14,08	14,12	14,21

Der Gehalt der hergestellten Chlorkalkproben an bleichendem Chlor schwankt um 41,8%, das Verhältnis von chloriertem zu unchloriertem Kalk stellt sich auf 3 : 1 ein, Chloridchlor und Chloratchlor fehlen. Der Wassergehalt berechnet sich aus der Differenz zu 14,15%. Die Analysenresultate stimmen demnach auf die Formel

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\!<\!\cdot CaO \cdot 4\,H_2O,$$

die theoretisch 41,8% bleich. Chlor, 44,1% CaO und 14,15% H_2O verlangt. Die 4 H_2O stammen aus den 4 $Ca(OH)_2$, die am Aufbau des Chlorkalks beteiligt sind.

Es wird nun vielleicht auffallen, daß die von uns früher hergestellten Chlorkalke auf die Formel

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\!<\!\cdot CaO \cdot 6\,H_2O$$

stimmten, während die Chlorkalke der Tabelle 1 jetzt nur 4 Mol Wasser aufweisen. Diese Unstimmigkeit läßt sich leicht aufklären.

Bei unsern früheren Versuchen finden sich in den ersten Tabellen bei den Versuchen über die Änderungen des Chlorkalks ebenfalls, trotzdem das adhärierende Chlor 10 Minuten lang abgeblasen wurde, Chlorkalke mit Gehalten von über 40%. Auch Kast und Metz[1]), die nach uns chemisch reinen Chlorkalk herstellten, fanden Chlorgehalte von 41,7%, die genau einem Chlorkalke mit 4 Mol H_2O entsprechen (ihr Kalkgehalt ist allerdings zu hoch).

[1]) Ztschr. Elektrochem. **33**, 22 (1927).

Der Chlorkalk mit 4 Mol H_2O entsteht bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit.

Wir haben nun bei unsern früheren Versuchen auch geglaubt, alle Feuchtigkeit aus den zugeleiteten Gasen ausgeschlossen zu haben; das ist aber offenbar nicht der Fall gewesen. Vermutlich ist durch das Abblasen mit Stickstoff, der durch Waschflaschen mit wäßrigen Adsorptionsmitteln ging, die Feuchtigkeit eingeführt worden, vielleicht sind auch die Trockenmittel für den Chlorstrom nicht oft genug ausgewechselt worden. Um nämlich 2 g Chlorkalk mit 4 Mol H_2O in solchen von 6 Mol H_2O zu verwandeln, brauchen nur 0,141 g Wasser zugeführt zu werden, was bei etwas feuchten Trockenmitteln in der langen Zeit der Chlorierung bzw. beim Abblasen durchaus möglich ist. Wir brauchten bei unsern jetzigen Versuchen, bei denen Chlorkalke mit 4 Mol Wasser hergestellt wurden, nur die beiden Schwefelsäure-Waschflaschen zu vertauschen, also etwas feuchte Schwefelsäure zu verwenden, so erhielten wir sofort den Chlorkalk mit 6 Mol Wasser. Da $Ca(OH)_2$ nicht hygroskopisch ist, so kann die große Hygroskopizität des Chlorkalks nur der Verbindung $Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\!<$ zugeschrieben werden.

Bei vollkommenem Abschluß von Feuchtigkeit erhält man also einen Chlorkalk von der Zusammensetzung

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\!<\!\cdot CaO \cdot 4\,H_2O,$$

dessen Gehalt an bleichendem Chlor sich bei längerem Abblasen mit Stickstoff auf 41,8% einstellt. Dieser geht bei Zutritt von Feuchtigkeit in den Chlorkalk

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}\!<\!\cdot CaO \cdot 6\,H_2O$$

mit 39,5% bleichendem Chlor über. Ersterer entspricht dem stärkeren Laboratoriumschlorkalk, letzterer dem schwächeren Handelschlorkalk, der niemals unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit hergestellt werden kann.

Wir haben noch eine Reihe Chlorkalke hergestellt, bei denen die Feuchtigkeit nicht ganz ausgeschlossen war, sie stimmen, wie Tabelle 2 zeigt, alle auf die Formel des Chlorkalks mit 6 Mol H_2O.

Tabelle 2.

Wasser-überschuß	3,75%	3,75%	3,75%	4,00%	4,00%	4,00%
Chloriert	1¼ St.	1¼ St.	1¼ St.	1¼ St.	1¼ St.	1¼ St.
Bleich. Cl	42,90	40,98	43,72	41,61	42,30	40,81
Abgeblasen	40 Min.	30 Min.	30 Min.	40 Min.	30 Min.	30 Min.
Bleich. Cl	39,10	39,10	38,80	38,95	39,15	38,90
Gesamt-Cl	39,10	39,10	38,80	38,95	39,15	38,90
Gesamt-CaO	41,00	41,10	40,95	40,91	41,05	40,82
Freies CaO	10,10	11,19	10,13	10,10	10,10	10,05
Chlorid-Cl	—	—	—	—	—	—
Chlorat-Cl	—	—	—	—	—	—
H_2O	19,90	19,80	20,03	19,75	19,80	20,30

Digitized by Google

Schlägt man Lunges „Sodaindustrie“ (S. 480) nach, so findet man die Angabe, daß Handelschlorkalk 20,5% Wasser enthält, was mit dem Wassergehalte des Chlorkalks mit 6 Mol H_2O = 19,8% H_2O gut übereinstimmt. Richter und Junker haben frisch bereiteten Chlorkalk über Schwefelsäure getrocknet und nachher unter einer Glasglocke über Wasser 48 Stunden lang feucht gehalten; sie fanden dann einen Wassergehalt von 20,14%.

Da sich in der Literatur Andeutungen fanden (Schäppi)[1]), daß bei einer Chlorierung bei tiefen Temperaturen möglicherweise ein anders zusammengesetzter Chlorkalk entstehen könnte, wurden noch Versuche ausgeführt, unter Null Grad, bei — 15 bis — 20°, zu chlorieren.

Es wurde ein ganz dünnwandiges Chlorierungsgefäß gewählt, das eingewogene Calciumhydroxyd erst abgekühlt und dann ein langsamer Chlorstrom durchgeleitet. Die übrige Arbeitsweise blieb dieselbe. Die Chloraufnahme geht äußerst langsam vor sich. Es wurde deshalb nach mehrstündigem Chlorieren das Gefäß mit Chlor gefüllt und nach längeren Zeiträumen Proben entnommen und untersucht. Tabelle 3 zeigt die fortschreitende Chloraufnahme.

Tabelle 3.

Nach	4 g	4 g	4 g
2 Std.	27,5% Cl	27,2% Cl	27,8% Cl
4 „	29,0	28,4	28,9
1 Tag	30.1	29,8	29,8
2 Tagen	30,8	30,6	30,5
3 „	31,3	31,2	31,2
4 „	31,6	31,7	31,5
5 „	31,85	31,85	31,78
6 „	31,85	31,90	31,80

Bei 31,9% bleichendem Chlor bleibt die Chlorierung stehen. Die Zusammensetzung dieser 3 Proben Chlorkalk ist in nachstehender Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Temp. °C	−15—20°	−15—20°	−15—20°
Wasserüberschuß	4%	3,75%	3,75%
Chloriert	148 Std.	148 Std.	148 Std.
Abgeblasen mit Stickstoff	20 Min.	20 Min,	20 Min.
Bleich. Cl	31,85%	31,90%	31,80%
Gesamt-Cl	31,85	31,90	31,80
Gesamt-CaO	51,60	51,30	51,60
Freies CaO	26,42	26,08	26,40
Chlorid-Chlor	—	—	—
Chlorat-Chlor	—	—	—
Wasser	16,60	16,90	16,60

Die Zusammensetzung dieses bei tiefer Temperatur chlorierten Chlorkalkes ergibt, daß das Verhältnis vom chlorierten Kalk zum unchlorierten freien Kalk fast wie 1 : 1 ist. Man muß daraus schließen, daß dieser Chlorkalk entsprechend der Formel

$$Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix} . CaO . 2\,H_2O$$

zusammengesetzt ist. Er müßte danach theoretisch 51,18% CaO, 32,37% bleichendes Chlor, 16,44% H_2O (und 26,5% freies CaO) enthalten. Der Gehalt an bleichendem Chlor wurde bei unsern Versuchen stets etwas zu tief gefunden, dadurch erscheint der Gehalt an CaO etwas zu hoch.

Bei weiteren Chlorierungen bis zu 0° C herauf erhielten wir immer Chlorkalke mit 31,9% bleichendem Chlor, diese behielten auch ihre Zusammensetzung bei längerem Aufbewahren (2 Monate) bei Zimmertemperatur.

Es handelt sich also bei diesem Chlorkalk nicht um ein Produkt unvollständiger Chlorierung, sondern um eine andre Chlorkalkverbindung der Formel

$$Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix} . CaO . 2\,H_2O .$$

Unter dem Mikroskop war bei 250facher Vergrößerung bei den 3 verschiedenen Chlorkalksorten nichts Sonderliches zu erkennen. Die Struktur war bei allen kleinkristallinisch, wie die des Calciumhydroxyds.

Direkte Bestimmung des Wassergehaltes.

Wie wir schon in unserer früheren Arbeit gezeigt haben, geht im Chlorkalk bei höherer Temperatur eine intramolekulare Umwandlung vor sich nach der Formel

$$6\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix} = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 .$$

Es muß sich also das Wasser bei höheren Temperaturen nach dieser Umwandlung abtreiben und bestimmen lassen. Diese Versuche wurden bei 200° und 600° durchgeführt. Etwas Chlor entweicht allerdings doch bei niederen Temperaturen.

Der Chlorkalk war in einem schwerschmelzbaren Glasrohre mit ausgezogener Spitze in einem elektrisch beheizten Ofen untergebracht. Zum Abblasen des Wassers wurde gereinigter und sorgfältig getrockneter Stickstoff benutzt. Das ausgetriebene Wasser wurde in Absorptionsgefäßen, die mit Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid gefüllt waren, aufgefangen.

Die Versuchsresultate an den 3 verschiedenen Chlorkalksorten sind in den Tabellen 5 bis 7 eingetragen. Erhitzt wurde stets 20 Minuten lang.

Tabelle 5.

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix} . CaO . 4\,H_2O .$$

Einwage	H_2O bis 200° C	H_2O bis 600° C	Gesamt-H_2O	H_2O theoretisch
1,2456	0,1331	0,0438	0,1769	0,1763
0,9794	0,1030	0,0339	0,1369	0,1368
1,1143	0,1183	0,0389	0,1570	0,1563
1,0211	0,1097	0,0351	0,1448	0,1445

[1]) Dissert. Zürich. S. 16 (1881).

Digitized by Google

Tabelle 6.

$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,CaO\,.\,6\,H_2O$.

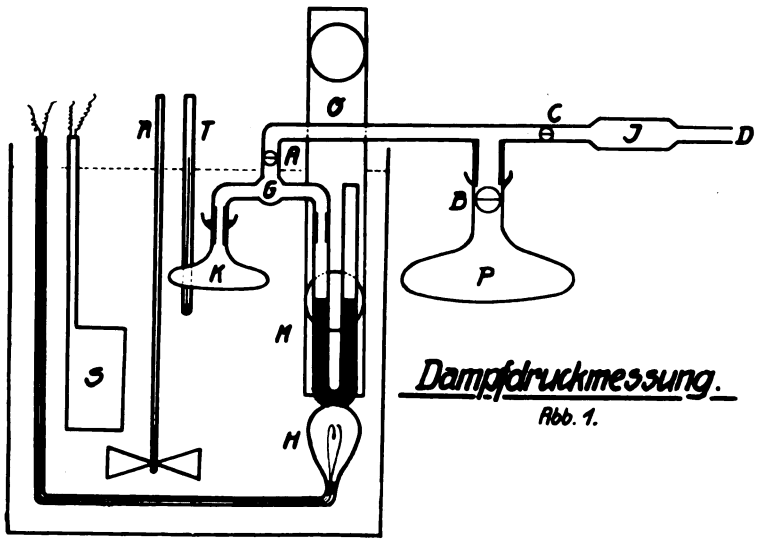
Einwage	H_2O bis 200° C	H_2O bis 600° C	Gesamt-H_2O	H_2O theoretisch
1,0820	1,1799	0,0351	0,2150	0,2145
1,2241	0,2035	0,0400	0,2435	0,2427
1,1634	0,1931	0,0384	0,2315	0,2309
1,0971	0,1827	0,0357	0,2184	0,2176

Tabelle 7.

$Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,CaO\,.\,2\,H_2O$.

Einwage	H_2O bis 200° C	H_2O bis 600° C	Gesamt-H_2O	H_2O theoretisch
0,5432	0,0428	0,0471	0,0899	0,0892
0,5894	0,0495	0,0481	0,0976	0,0969
0,4827	0,0395	0,0389	0,0784	0,0776

Ein Überblick über die letzten beiden Spalten belehrt uns sofort, daß das den Formeln entsprechende Wasser tatsächlich vorhanden und austreibbar ist. Die bei 200° und 600° abzutreibenden Wassermengen sind aber verschieden, sie verhalten sich beim Chlorkalk mit 4 Mol H_2O wie 3:1, beim Chlorkalk mit 6 Mol H_2O wie 5:1 und beim Chlorkalk mit 2 Mol H_2O wie 1:1.



Dampfdruckmessung.
Abb. 1.

Das ist ein Beweis, daß sämtlichen 3 Chlorkalken ein Mol freier, unchlorierter Kalk zukommt.

Der Dissoziationsdruck des Calciumhydroxyds: $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$ beträgt bei 350° 100 mm Hg, bei 450° 750 mm.

Da das eine Mol H_2O vom Kalk festgebunden ist, so müßte man die Chlorkalkformeln eigentlich richtiger wie folgt schreiben

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,Ca(OH)_2\,.\,5\,H_2O$$

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,Ca(OH)_2\,.\,3\,H_2O$$

$$Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,Ca(OH)_2\,.\,H_2O.$$

Die Konstitution des Chlorkalks

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,CaO\,.\,4\,H_2O.$$

Wie früher beim Chlorkalk mit 6 Mol Wasser, wurde auch jetzt der Chlorkalk mit 4 Mol Wasser in einem Bombenrohr bei 70 bis 80° 24 Stunden lang erhitzt, um das Hypochlorit in Chlorid und Chlorat umzulagern. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 8.

	Vor dem Versuche		
Bleich. Cl.	41,65%	41,6%	41,7%
	Nach dem Versuche		
Bleich. Cl.	0,8%	0,58%	0,9 %
Chlorid-Cl.	34,0%	34,22%	34,00%
Chlorat-Cl.	6,8%	6,8 %	6,7 %
Verhältnis Chlorid-zum Chlorat-Chlor .	5:1	5:1	5:1

Auch im Chlorkalk mit 4 Mol Wasser muß also, da sich

$$6\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} = 5\,CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$$

umsetzt, OCl und Cl so gebunden sein, wie Odling angenommen hatte, und wie es von uns für den Chlorkalk $3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl}\,.\,CaO\,.\,6\,H_2O$ bewiesen wurde.

Dampfdruckmessungen.

Die Dampfdruckmessungen wurden in beistehend skizzierter Apparatur ausgeführt. In einem 40 l Wasser fassenden Gefäße, in dem ein Rührer *R*, ein Tauchsieder *S*, eine Kohlenfadenlampe *A* und ein Sehrohr *O* eingebaut waren, war die eigentliche Vakuumapparatur eingesetzt. Diese war bei *D* an eine Pfeiffersche Ölpumpe angeschlossen. Das abnehmbare Gefäß *A* diente zur Aufnahme des Chlorkalks, das ähnliche Gefäß *P* enthielt das zur Absorption des Wassers benötigte Phosphorsäureanhydrid. Bei *J* war etwas Jodkalium eingelegt, um zu sehen, ob Chlor entweicht. *M* ist das Manometer, an dem die Drucke durch ein mit Spiegel versehenes Sehrohr abgelesen werden konnten. Die Temperatur des Wasserbades wurde auf 31,9° C gehalten.

Die Vakuumapparatur wurde erwärmt und evakuiert, das Vakuum von 0,5 mm Hg änderte sich während einer Woche nicht. In das Gefäß *K* wurde Chlorkalk eingewogen und ebenso das Gewicht des geschlossenen, evakuierten, mit P_2O_5 gefüllten

Digitized by Google

Gefäßes T bestimmt, dann wurde die Vakuumapparatur in das Wasserbad eingesetzt und evakuiert und die Hähne A und C geschlossen. Änderte sich der Druck im Manometer innerhalb 24 Stunden nicht mehr, so wurde dieser Druck in eine Tabelle eingetragen. Hierauf wurden die Hähne A und B mehrere Stunden geöffnet, um das Wasser im Gefäß P zur Absorption zu bringen, dann wurde wieder evakuiert usf.

Dampfdruckmessungen am Chlorkalk

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}.CaO.6\,H_2O.$$

Es sollen hier die Protokolle mit den Temperaturen, Maximaltensionen und den gewogenen Wassermengen der verschiedenen Versuche nicht im einzelnen aufgeführt werden, sondern es soll nur je eine der graphischen Aufzeichnungen wiedergegeben werden, die die Veränderungen sehr übersichtlich zeigt. Bei dem einen Versuche wurden beispielsweise 0,3052 g des frisch hergestellten Chlorkalkes in das Gefäß K eingewogen. Zunächst wurde bis auf 1,5 mm Hg, nach 3 Tagen auf 0,5 mm abgepumpt, der Druck stellte sich nach kurzer Zeit immer konstant auf 5,8 mm Hg ein, bis von den im Chlorkalk enthaltenen 60,5 mg Hydratwasser 20,6 mg entzogen waren. Dann fiel der Druck sprungweise auf 1,2 mm ab, 20,2 mg H_2O entsprechen 2 Mol Wasser. Der Chlorkalk mit dem Dampfdruck 1,2 mm Hg hat also die Zusammensetzung $3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}.CaO.4\,H_2O$. Nach einer Gesamtwasserabgabe von 50,9 mg blieb der Druck konstant auf 0,5 mm Hg, dem Anfangsvakuum, stehen, und dem Chlorkalk konnte kein Wasser weiter mehr entzogen werden. 50,4 mg H_2O entsprechen 5 Mol Wasser. Das letzte Mol Hydratwasser war also nicht zu entfernen.

Die Analyse des Rückstandes ergab: 36,7 bleich. Chlor, 7% Chlorid-Chlor, 1,4% Chlorat-Chlor, 51,0% CaO, Rest 3,9%, im Vakuum frei gewordenes Chlor 1,6%.

Die Versuche dauerten 1 bis 2 Wochen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 graphisch zur Darstellung gebracht.

Dampfdruckmessungen am Chlorkalk

$$3\,Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}.CaO.4\,H_2O.$$

In derselben Weise wurden Dampfdruckmessungen an frisch bereitetem Chlorkalk mit 4 Mol. H_2O aufgenommen, und zwar ebenfalls bei 31,9° C Wassertemperatur.

Zu dem in Fig. 3 dargestellten Kurvenzuge gehören folgende Unterlagen: Eingewogen wurden 0,5561 g Chlorkalk. Abgepumpt wurde stets auf 0,5 mm; der Dampfdruck stellte sich konstant auf 1,2 mm Hg ein. Nach 7 Tagen, nachdem 58,6 mg H_2O entfernt waren, fiel der Druck auf den Anfangsdruck von 0,5 mm und blieb so stehen. Bei einer Einwage von 0,5561 g Chlorkalk entsprechen 59 mg H_2O 3 Mol H_2O. Von den 4 Mol Wasser im Chlorkalk sind also auch nur wieder 3 Mol zu entziehen. Dem Chlorkalk mit 4 Mol H_2O entspricht also der Dampfdruck von 1,2 mm Hg.

Die Analyse des Rückstandes ergab 38,31% bleich. Cl., 6,1% Chlorid-Cl, 1,22 Chlorat-Cl, 50,4% CaO, 3,97% Rest, 1,1% durch das Absaugen verlorengegangenes Chlor.

Dampfdruckmessungen am Chlorkalk

$$Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}.CaO.2\,H_2O.$$

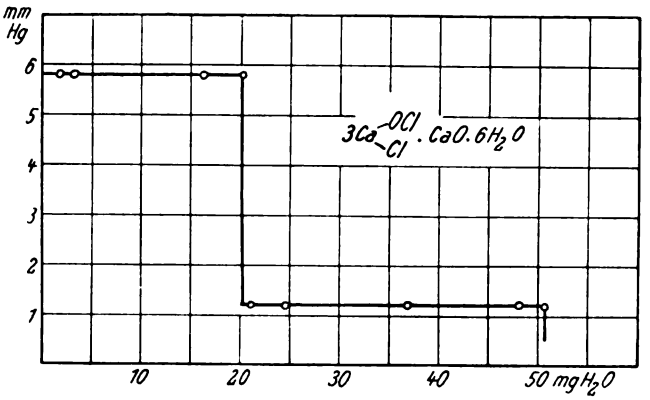


Fig. 2.

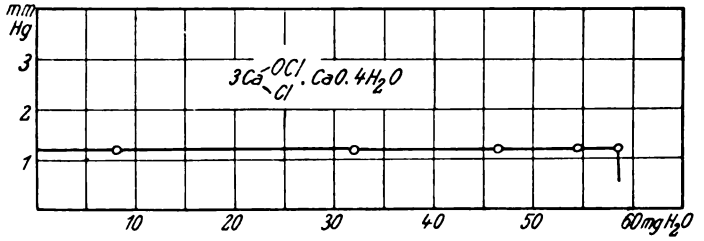


Fig. 3.

Auch an dem Chlorkalk mit 2 Mol Wasser wurden die gleichen Messungen vorgenommen, und zwar zuerst ebenfalls im Wasserbade von 31,9° C. Da bei diesen Messungen eine Kurve erhalten wurde, die kontinuierlich abfiel, so wurde der Versuch auch bei 0° C durchgeführt. Das Kurvenbild, Fig. 4, stammt von diesem Versuche. Auch hier fällt die Kurve kontinuierlich ab. Nach etwa 5 Tagen war der Druck bis auf 0,5 mm gefallen und dabei, bei einer Einwage von 0,2122 g, 17 mg H_2O abgegeben. 17,4 mg entsprechen 1 Mol H_2O, also ist auch bei diesem Chlorkalk nur 1 Mol Wasser abgegeben worden. Dieser Chlorkalk färbte sich, zum Unterschiede von den beiden vorgenannten, im Vakuum deutlich gelblich, was auf eine beginnende Zersetzung hinweist. Auch bei dem Versuch bei 31,9° C wurden 17 mg, entsprechend

Digitized by Google

theoretisch 15,8 mg = 1 Mol H_2O entfernt und gewogen.

Die Analyse des Rückstandes ergab 31,2% bleich. Cl, 3,1% Chlorid-Cl, 0,6% Chlorat-Cl, 56% CaO, 9,2% Rest, 0,4% entwichenes Chlor.

Die Form der Dampfdruckkurve des Chlorkalks $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$. CaO . 2 H_2O spricht gegen eine Bindung des Wassers als Kristallwasser.

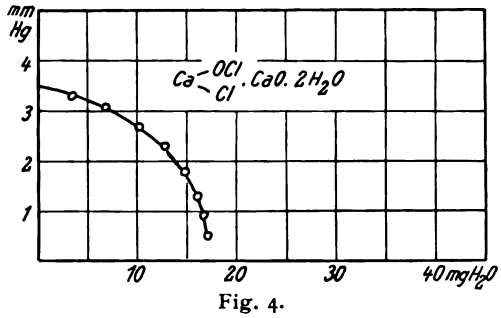


Fig. 4.

Zum Schluß soll noch auf einen andern Versuch hingewiesen werden. Die beiden Chlorkalke mit 6 Mol H_2O und 4 Mol H_2O wurden in einen Vakuumexsikkator gebracht, der eine entsprechende Menge Phosphorsäureanhydrid enthielt; der Exsikkator wurde auf 0,5 mm Hg evakuiert und bei Zimmertemperatur 14 Tage stehen gelassen. Die Proben hatten dabei eine Umwandlung erlitten, wie im Bombenrohr. Die Analyse ergab für den Chlorkalk mit 6 Mol H_2O: 38,9% bleich. Cl, 5,5% Chlorid-Cl, 1,1% Chlorat-Cl, 50,6% CaO und 3,9% Rest. Die Analyse des andern Chlorkalks mit 4 Mol H_2O fiel ganz ähnlich aus: 39,6% bleich. Cl, 5,0% Chlorid-Cl, 1,0% Chlorat-Cl, 50,5% CaO und 3,9% Rest. Diese 3,9% Rest entsprechen genau 1 Mol Hydratwasser, das zurückbleibt.

Zusammenfassung.

Durch unsere Untersuchungen wurde gezeigt und erwiesen, daß beim üblichen Chlorieren von chemisch reinem Kalkhydrat bei 35 bis 40° 2 Chlorkalke derselben Formel, aber mit verschiedenen Mengen Hydratwasser entstehen können, nämlich

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} . CaO . 6\,H_2O$$

$$3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} . CaO . 4\,H_2O.$$

Letzterer entsteht nur bei peinlichem Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit. Er ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich deshalb sehr leicht in die andre Form mit 6 Mol Wasser. Diesem letzteren Typus entspricht der Handels-Chlorkalk.

Daß die Konstitution des Chlorkalks mit 4 Mol Wasser dieselbe ist wie die des von uns früher untersuchten Chlorkalks mit 6 Mol H_2O wird erwiesen durch die Versuche im Bombenrohr und im Vakuumexsikkator.

Chloriert man unter 0° C bei etwa — 15° C, so entsteht ein andrer Chlorkalk der Formel

$$Ca\langle^{OCl}_{Cl} . CaO . 2\,H_2O,$$

der sich auch bei Zimmertemperatur längere Zeit hält.

Durch Evakuieren bei 31,9° konnte allen drei Chlorkalksorten Wasser entzogen werden, und zwar den Chlorkalken mit 6, 4, 2 Mol H_2O entsprechend 5, 3, 1 Mol H_2O. In allen Fällen läßt sich das letzte Mol H_2O den Chlorkalken nicht entziehen. Man muß also annehmen, daß dieses Wasser vom CaO chemisch gebunden ist, ein Ergebnis, das die von uns früher schon gefundene Tatsache bestätigt, daß im Chlorkalk immer ein Mol CaO unchlorierbar ist. Die Tension des $Ca(OH)_2$ bei 31,9° C ist äußerst gering, sie berechnet sich zu $2{,}4 . 10^{-8}$ mm Hg.

Man muß also schließen, daß bei der Chlorierung des Chlorkalks eine Komplexbildung stattfindet, und daß man die Formeln der 3 Chlorkalkarten richtiger wie folgt wiedergeben müßte:

$$\left[3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} . Ca(OH)_2\right] 5\,H_2O$$

$$\left[3\,Ca\langle^{OCl}_{Cl} . Ca(OH)_2\right] 3\,H_2O$$

$$\left[Ca\langle^{OCl}_{Cl} . Ca(OH)_2\right] 1\,H_2O.$$

Die Wasserdampfspannung bei dem Chlorkalk mit 6 Mol H_2O ist 5,8 mm Hg, für denjenigen mit 4 Mol H_2O 1,2 mm Hg, der Chlorkalk mit 2 Mol H_2O ergibt nur eine ständig fallende Druckkurve.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 11. September 1929.)

ÜBER DIE VERLETZUNG DES OHMSCHEN GESETZES DURCH WECHSELSTRÖME IN STROMKREISEN, DIE KAPAZITÄT UND WIDERSTAND ENTHALTEN.

(2 Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von Ahmadi und Tandon, S. 471.)

Von *Otto Franke* und *Otto Riediger*.

1.

Otto Franke, Wien.

Unter dem Titel „Über die Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten" veröffentlichen die Herren Mahmudul Hasan Ahmadi und Hardwari Lal Tandon, Lucknow (Indien) in dieser Zeitschrift Bd. 35, Nr. 8, S. 471, 1929 eine Arbeit, in der gezeigt werden soll, „dass die einfachste Verbindung

Digitized by Google

von Kapazität und Widerstand, ob parallel oder hintereinander geschaltet, nicht den beiden Gesetzen (von Ohm und Kirchhoff) genügt". Wie gleich bemerkt werden soll, ist diese Behauptung durchaus irrig, vielmehr sind die beiden Gesetze auch für die gesamte Wechselstromtechnik grundlegend. Da aber die Grundgesetze der Wechselstromtechnik in vielen Lehrbüchern der Physik ziemlich stiefmütterlich behandelt werden und vielleicht auch dem Elektrochemiker nicht vollkommen geläufig sind, so sei es mir gestattet, an dieser Stelle ganz kurz auf die durch den erwähnten Aufsatz angeschnittenen Fragen einzugehen, obwohl es sich um Fragen handelt, die seit langem vollkommen gelöst sind.

Zu den grundlegendsten Gesetzen der gesamten Elektrophysik und Elektrotechnik gehören die beiden Kirchhoffschen und das Ohmsche Gesetz.

$$\sum i = 0 \quad \ldots\ldots (1) \quad \ldots\ldots \text{1. Kirchhoffsche Ges.}$$

$$\sum ir = \sum e \quad \ldots\ldots (2) \quad \ldots\ldots \text{2. } \quad \text{„} \quad \text{„}$$

$$i = \frac{e}{r} \quad \ldots\ldots (3) \quad \ldots\ldots \text{Gesetz von Ohm.}$$

Das erste Kirchhoffsche Gesetz gilt für einen Knotenpunkt und bringt zum Ausdruck, daß die algebr. Summe aller in einem Knotenpunkt zusammentreffenden Ströme O ist, d. h. daß in der Zeiteinheit dem Knotenpunkt ebensoviel Elektrizitätsmenge zufließt, wie abfließt. Fig. 1. Die Fassung (1) setzt voraus, daß für alle in einem Knoten zusammentreffenden Ströme positive und negative Richtung einheitlich entweder zum Knoten hin oder vom Knoten weg festgesetzt wird. Über den Geltungsbereich des Gesetzes ist zu bemerken, daß es nicht nur für stationäre (Gleichstrom) und quasistationäre Ströme (Wechselströme technischer Frequenzen) gilt, sondern ganz allgemein auch für vollkommen nichtstationäre Ströme, z. B. für ton- und hochfrequente Ströme. Nur darf man sich in diesem Fall nicht auf die Leistungsströme, die in dem betrachteten Knotenpunkt zusammentreffen, beschränken, sondern muß auch die entsprechenden Verschiebungsströme in Betracht ziehen, die im Falle des nichtstationären Stromes die Fortsetzung eines Leitungsstromes bilden können. Wir wollen uns im folgenden auf quasistationäre Ströme, also auf Wechselströme technischer Frequenzen beschränken und daher auf die Berücksichtigung der Verschiebungsströme nicht eingehen.

Das zweite Kirchhoffsche Gesetz (2) gilt zunächst nur für geschlossene Stromkreise, die aus irgendeinem Netz stromdurchflossener Leiter beliebig herausgegriffen werden können. Fig. 2. Z. B. bildet der Linienzug GCDHKG einen derartigen geschlossenen Stromkreis. Die Summanden der auf der linken Seite der Gleichung stehenden Summe sind die Produkte jedes Stromes mit dem (Ohmschen) Widerstand jenes Teiles des Stromkreises, in dem der betreffende Strom fließt. Die Summe auf der rechten Seite der Gleichung wird gebildet aus den einzelnen in dem betreffenden Stromkreis vorhandenen elektromotorischen Kräften, z. B. EMK von galvanischen Elementen, die in dem betrachteten Stromkreis eingeschaltet sind, von Wicklungen in denen durch Induktion EMK erzeugt werden oder von Kondensatoren, welche im geladenen Zustand

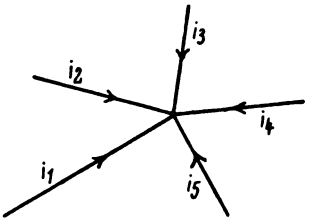


Fig. 1 [1]).

ebenfalls eine EMK aufweisen. Auch hier setzt die in (2) gegebene Fassung des Gesetzes eine Vorschrift über die Richtung der Ströme und EMK voraus, und zwar sollen alle Ströme dann als positiv in die Gleichung einzusetzen sein, wenn sie die Fläche, deren Berandung durch den betrachteten Stromkreis gegeben ist, im Sinne des Uhrzeigers umkreisen (oder umgekehrt), im anderen Falle als negativ, während alle EMK dann positiv einzusetzen sind, wenn sie für sich allein wirkend einen positiven Strom zur Folge hätten. Auch das zweite Kirchhoffsche Gesetz gilt, richtig angewendet, für Ströme beliebiger Frequenzen.

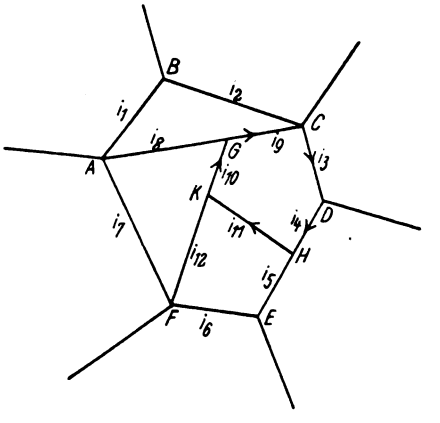


Fig. 2.

Wie aus diesen Darlegungen hervorgeht, setzt die Anwendung des zweiten Kirchhoffschen Gesetzes einen geschlossenen Stromkreis voraus; man kann es jedoch so umformen, daß es sich auch auf Teile eines geschlossenen Stromkreises anwenden läßt. Wir wollen den geschlossenen Stromkreis aus zwei Teilen bestehend auffassen, die wir als den inneren (die Stromquellen, Zuleitungen usw. enthaltend) und den äußeren Teil (die Verbraucher

[1]) In sämtlichen Bildern deuten die Pfeile nicht die tatsächliche Stromrichtung in dem betrachtetem Augenblick, sondern die für den jeweiligen Fall als positiv gewählte Richtungen an.

Digitized by Google

usw. enthaltend) bezeichnen wollen. Wir wollen die dem inneren Teil entsprechenden elektrischen Größen durch den Index i, die dem äußeren Teil zugehörigen durch den Index a kennzeichnen. Auf diese Weise erhalten wir durch Trennung der beiden Stromkreisteile aus (2):

$$\underbrace{\Sigma i_i r_i + \Sigma i_a r_a}_{\Sigma ir} = \underbrace{\Sigma e_i + \Sigma e_a}_{\Sigma e} \quad \ldots (2')$$

$$\Sigma i_a r_a = \Sigma e_i - \Sigma i_i r_i + \Sigma e_a.$$

Die Differenz

$$e_k = \Sigma e_i - \Sigma i_i r_i \quad \ldots\ldots (4)$$

die eine leicht meßbare Größe ist, bezeichnen wir als die Klemmenspannung der stromliefernden Maschine oder des Netzes. Damit erhalten wir das zweite Kirchhoffsche Gesetz in der Form:

$$\Sigma i_a r_a = e_k + \Sigma e_a \quad \ldots\ldots (5)$$

die nur mehr Größen des äußeren Stromkreises enthält.

Ein Spezialfall des Kirchhoffschen Gesetzes ist das Gesetz von Ohm. Ist der Strom in allen Teilen des Stromkreises derselbe $= i$, so tritt er auf der linken Seite der Gleichung (2) vor das Summenzeichen, wir erhalten:

$$i \Sigma r = \Sigma e \quad \ldots\ldots (6)$$

und mit der Abkürzung:

$$r = \Sigma r, \qquad e = \Sigma e \quad \ldots\ldots (7)$$

$$ir = e \ldots \qquad i = \frac{e}{r} \quad \ldots\ldots (8)$$

das Ohmsche Gesetz in der gewöhnlichen Schreibweise. Für das folgende wichtig und daher besonders zu beachten ist, daß in Gleichung (8) e die Summe aller im ganzen Stromkreis wirkenden EMK bedeutet. Auch dieses Gesetz läßt sich unter Verwendung der als Klemmenspannung eingeführten Größe e_k auf eine Form bringen, die es ermöglicht, es auch auf Teile eines geschlossenen Stromkreises anzuwenden. Ist i_a im ganzen äußeren Stromkreisteil dasselbe, so erhalten wir aus Gleichung (5):

$$i_a \Sigma r_a = e_k + \Sigma e_a$$

und mit der Abkürzung

$$\Sigma r_a = r_a, \qquad \Sigma e_a = e_a$$

$$i_a = \frac{e_k + e_a}{r_a} \quad \ldots\ldots (9)$$

worin also e_a die Summe der im äußeren Stromkreisteil wirkenden EMK, r_a die Summe aller äußeren Widerstände, also den gesamten äußeren Widerstand bedeutet. Nur in dem besonderen Fall, daß im Außenkreis keine EMK wirken, daß also dieser Außenkreis aus rein Ohmscher Belastung besteht und weder Selbstinduktionen noch Kapazitäten eingeschaltet sind, wird $e_a = 0$, und es ergibt sich

$$i_a = \frac{e_k}{r_a} \quad \ldots\ldots (10)$$

und nur in diesem Falle ist der Ohmsche Widerstand des Stromkreises durch den Quotienten der Augenblickswerte von Klemmenspannung und Strom gegeben:

$$r_a = \frac{e_k}{i_a} \quad \ldots\ldots (11)$$

Nun ist es klar, worin der Grundirrtum liegt, auf den die Verfasser der oben angeführten Arbeit aufbauen; sie übersehen, daß im Falle kapazitiver (oder auch induktiver) Belastung im Außenkreise in diesem noch EMK auftreten, so daß also das Ohmsche Gesetz nicht in der spezialisierten Form (10) angewendet werden darf, sondern von der viel allgemeineren Form (9) ausgegangen werden muß, die unmittelbar aus dem zweiten Kirchhoffschen Gesetz folgt. Bei Berücksichtigung dieses grundlegenden Umstandes zeigt sich dann sofort, daß die Grundgesetze des elektrischen Stromes nach wie vor gültig bleiben. Natürlich fallen damit auch alle Entdeckungen über die Abhängigkeit des Ohmschen Widerstandes und der Kapazität von der Zeit.

Es ist demnach überflüssig, auf die Einzelheiten dieser Arbeit näher einzugehen, da die darin niedergelegten Schlüsse auf durchaus falschen Voraussetzungen beruhen. Nur ein Punkt soll noch erwähnt werden. Die Verfasser weisen ganz richtig darauf hin, daß sich Q und i immer in der Phase unterscheiden müssen und fahren dann fort „obgleich es schwer ist zu begreifen, warum es so ist". Der Grund hierfür ist ein höchst einfacher; er folgt unmittelbar aus der Definitionsformel des Stromes (in der angeführten Arbeit 3 Zeilen oberhalb der mit (5) bezeichneten Gleichung stehend):

$$i = \frac{dQ}{dt},$$

aus der ohne weiteres hervorgeht, daß Q und i phasenverschoben sein müssen, weil eben i als der zeitliche Differentialquotient der Elektrizitätsmenge definiert ist und der Differentialquotient einer periodischen Funktion und die Funktion selbst niemals phasengleich sein können. Aber auch eine einfache physikalische Überlegung zeigt klar, daß diese Phasenverschiebung vorhanden sein muß. Ist in einem Stromkreis ein Kondensator eingeschaltet, so wird dessen Ladung solange ansteigen, als Strom zufließt, da der positive Strom dem Kondensator immer noch Ladung zuführt; die Ladung beginnt sich erst dann zu vermindern, wenn der Strom seine Richtung ändert, hat also im Augenblick des Richtungswechsels des Stromes ihren Höchstwert. Und umgekehrt hat der Strom dann seinen Höchstwert, wenn die Ladung des Kondensators 0 geworden ist, weil in diesem Augenblick der Kondensator keine gegenwirkende Ladespannung aufweist.

Es möge zum Schlusse noch ganz kurz das im Abschnitt 2 der genannten Arbeit betrachtete Beispiel der Serienschaltung von Kapazität und

Digitized by Google

Ohmschen Widerstand behandelt werden, das wir aber im Interesse voller Allgemeinheit noch insofern erweitern wollen, als wir noch dazu einen Verbraucher mit Selbstinduktion L in Reihe geschaltet denken. Ich halte es nicht für überflüssig zu bemerken, daß es sich um ein ganz einfaches Beispiel handelt, das hier nur betrachtet wird, um die Verhältnisse im allgemeinen Wechselstromkreis besonders deutlich aufzuzeigen.

In Fig. 3 bedeutet r den Ohmschen Widerstand des Strompfades von K_1 bis K_2, L den Selbstinduktionskoeffizienten des in Serie geschalteten induktiven Verbrauchers, C die Kapazität des ebenso geschalteten Kondensators; r, L und C sind konstante Größen. Zwischen den Klemmen K_1 und K_2 soll eine sinusförmig verlaufende Klemmenspannung e_k aufgedrückt werden:

$$e_k = \bar{e}_k \sin \omega t \qquad \omega = 2\pi f \ldots \text{Kreisfrequenz} \quad (12)$$
$$f \ldots \text{Periodenzahl.}$$

Durch Anwendung des zweiten Kirchhoffschen Gesetzes können wir sofort ansetzen:

$$i = \frac{e_k + \sum e_a}{r}, \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

wobei $\sum e_a$ die Summe aus der EMK der Selbstinduktion e_s und der EMK des Kondensators e_c darstellt:

$$e_s = -L\frac{di}{dt}$$

$$e_c = -\frac{Q}{C}, \qquad \frac{de_c}{dt} = -\frac{1}{C}\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{C}i.$$

Einer Bemerkung bedarf noch das negative Vorzeichen in der zweiten dieser Gleichungen. Es ist notwendig, weil ein im Sinne von e_c fließender Strom eine Abnahme der Kondensatorspannung zur Folge hat. Somit ergibt sich aus (13)

$$ir = e_k - L\frac{di}{dt} - \frac{Q}{C}$$

nach der Zeit differentiiert:

$$L\frac{di^2}{dt^2} + r\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}i = \frac{d}{dt}e_k, \qquad e_k = \bar{e}_k \sin \omega t \quad (14)$$

als Differentialgleichung des betrachteten allgemeinen Wechselstromkreises, die wir am einfachsten durch einen Kunstgriff, nämlich durch Multiplikation mit der imaginären Einheit j und Addition einer analog gebauten, willkürlich, aber günstig gewählten Gleichung lösen:

$$L\frac{d^2i'}{dt^2} + r\frac{di'}{dt} + \frac{1}{C}i' = \frac{d}{dt}e_k', \quad e_k' = \bar{e}_k \cos \omega t \quad (14')$$

so daß sich mit

$$\mathfrak{J} = i' + ji \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}_k = e_k' + je_k = \bar{e}_k e^{j\omega t}$$

ergibt:

$$L\frac{d^2\mathfrak{J}}{dt^2} + r\frac{d\mathfrak{J}}{dt} + \frac{1}{C}\mathfrak{J} = \frac{d}{dt}\mathfrak{E}_k = \bar{e}_k \omega j e^{j\omega t}. \quad (15)$$

Ein partikulares Integral finden wir sofort durch den Ansatz:

$$\mathfrak{J} = \bar{\mathfrak{J}} e^{j\omega t} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

$$\bar{\mathfrak{J}}\left(-\omega^2 L + jr\omega + \frac{1}{C}\right)e^{j\omega t} = j\omega \bar{e}_k e^{j\omega t}$$

$$\bar{\mathfrak{J}} = \frac{\bar{e}_k}{r + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)}$$

$$= \frac{\bar{e}_k}{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}\left\{r - j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)\right\} \quad (17)$$

Diese komplexe Größe läßt sich unter Verwendung anderer Konstanten auch auf die Form bringen:

$$\bar{\mathfrak{J}} = \bar{i}e^{-j\varphi} \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

wobei:

$$\bar{i} = \frac{\bar{e}_k}{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}\sqrt{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}$$

$$\bar{i} = \frac{\bar{e}_k}{\sqrt{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{r} \quad (19)$$

Damit erhalten wir nach (16) und (18)

$$\mathfrak{J} = \bar{i}e^{-j\varphi} \cdot e^{j\omega t} = \bar{i}e^{j(\omega t - \varphi)}$$
$$= \bar{i}\{(\cos(\omega t - \varphi) + j\sin(\omega t - \varphi)\}$$

und durch Trennung des reellen und imaginären Teiles und Berücksichtigung von $\mathfrak{J} = i' + ji$:

$$i = \frac{\bar{e}_k}{\sqrt{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}}\sin(\omega t - \varphi) \quad (20)$$

Zu diesem partikularen Integral unserer Differentialgleichung, das die dem betrachteten Stromkreis aufgezwungene Schwingung des Stromes beschreibt, tritt noch das Integral der der Gleichung (14) entsprechenden homogenen Differentialgleichung, das die durch den Einschaltvorgang angeregte gedämpfte Eigenschwingung des betrachteten Stromkreises mathematisch erfaßt; da diese aber im allgemeinen sehr rasch abklingt, ist kurze Zeit nach dem Einschalten nur mehr die durch die Formel (20) beschriebene aufgezwungene Schwingung des Stromes vorhanden. Diese ist unter der Voraussetzung einer sinusförmig variierenden Klemmenspannung ebenfalls sinusförmig, eilt jedoch der Klemmenspannung um den Winkel

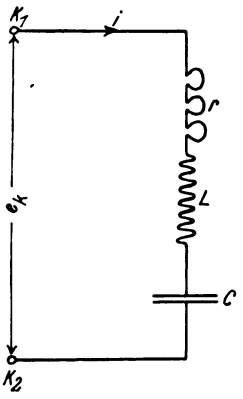


Fig. 3.

$$\varphi = \operatorname{arctg}\frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{r} \quad \ldots\ldots \quad (21)$$

Digitized by Google

in der Phase nach, d. h. der Strom erreicht um die Zeit $\frac{\varphi}{\omega}$ später entsprechende Phasen (z. B. Null- und Höchstwert) als die Klemmenspannung. Der Höchstwert des Stromes ist dem Höchstwert der Spannung direkt proportional; der reziproke Proportionalitätsfaktor

$$z = \sqrt{r^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad \ldots \quad (22)$$

der Scheinwiderstand oder die Impedanz des Stromkreisteiles ist eine aus den charakteristischen Größen des Stromkreises r, L und C und der Frequenz der aufgedrückten Klemmenspannung einfach zu berechnende konstante Größe. Hingegen besteht keine Proportionalität zwischen den Augenblickswerten von Strom und Spannung, der Quotient dieser beiden Größen ist physikalisch vollkommen bedeutungslos. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Kirchhoffschen Gesetz (das ja der ganzen Betrachtung zugrunde liegt) natürlich vollkommen überein, denn wie aus (9) hervorgeht, ist der Ohmsche Widerstand nur in dem Falle Proportionalitätsfaktor zwischen den Augenblickswerten der Klemmenspannung und des Stromes, wenn keine äußeren EMK wirksam sind bzw. wenn sich diese in jedem Augenblick zu 0 ergänzen, also einander in ihrer Wirkung aufheben. Im ersten Fall, $L = 0$, $C = \infty$ ist $\varphi = 0$ und

$$i = \frac{\bar{e}_k}{r} \sin \omega t = \frac{e_k}{r},$$

im zweiten Fall (Spannungsresonanz) ist $\omega L - \frac{1}{\omega C}$, also φ wieder $= 0$ und i wieder $= \frac{e_k}{r}$ worauf aber hier nicht weiter eingegangen zu werden braucht. Um endlich auf den von den Herren Verfassern der erwähnten Arbeit betrachteten Spezialfall der Reihenschaltung von Kapazität und Selbstinduktion zu kommen, setzen wir in (19) und (20) $L = 0$ und erhalten damit:

$$i = \frac{\bar{e}_k}{\sqrt{r^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}} \sin(\omega t + \varphi), \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\omega C r} \quad (23)$$

hier ist Phasengleichheit und damit Proportionalität zwischen den Augenblickswerten von Klemmenspannung und Strom nur für ∞ große Kapazität, d. h. Stromkreise ohne Kondensatoren, möglich, aber nicht weil die Grundgesetze von Kirchhoff und Ohm nicht gelten, sondern gerade darum, weil sie gelten.

2.

Otto Riediger, Berlin.

Auf Seite 471 dieser Zeitschrift versuchen zwei Inder in einem Artikel „Über die Verletzung des Ohmschen Gesetzes in Wechselstromkreisen usw." zu beweisen, daß das Ohmsche und die Kirchhoffschen Gesetze nicht gelten. Das ist natürlich ein Irrtum, der nur eine Folge 1. falscher Anwendung des Ohmschen und der Kirchhoffschen Gesetze, und 2. der falschen Lösung der allgemeinen Wechselstromgleichung ist.

Im folgenden sei mir gestattet, die mathematische Seite der Sache zu behandeln und den richtigen Weg zu weisen.

I. Das allgemeine Problem.

In einem Stromkreise mit Ohmschem Widerstand und Kapazität eilt der Strom der Spannung um φ voraus.

$E = E_0 \cdot \sin \omega t$ und $J = J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$.

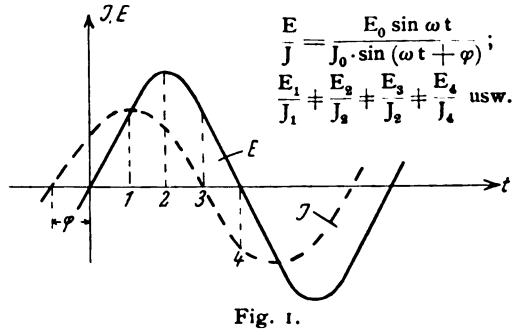
Behauptet wird von den oben genannten Verfassern: Der Ohmsche Widerstand ist in einem Stromkreise, an dem eine sinusförmige Wechselspannung liegt und in dem außer dem Ohmschen Widerstand R noch eine Kapazität C enthalten ist, nicht konstant, sondern zeitabhängig.

Als Begründung wird angeführt, daß der Quotient

$$\frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)} = f(t)$$

ist, was man bei Entwicklung der trigonometrischen Funktionen und Division durch $\sin \omega t$ erkennt.

Dieser Quotient ist gar nicht der Ohmsche Widerstand und ist natürlich zeitabhängig, wie man an nebenstehender Fig. 1, die bekannt ist, sofort ablesen kann.



$$\frac{E}{J} = \frac{E_0 \sin \omega t}{J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)};$$

$$\frac{E_1}{J_1} \neq \frac{E_2}{J_2} \neq \frac{E_3}{J_3} \neq \frac{E_4}{J_4} \text{ usw.}$$

Fig. 1.

Man hat vielmehr so vorzugehen:

$$E = J \cdot R + \frac{1}{C} \int J \cdot dt. \quad \text{(siehe Fig. 2!)}$$

also:

$$R = \frac{E - \frac{1}{C}\int J \cdot dt}{J} = \frac{E_0 \cdot \sin \omega t - \frac{1}{C}\int J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)\, dt}{J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)}.$$

Die Verfasser haben also die kapazitive Spannung

$$\frac{1}{C} \int J \cdot dt$$

fortgelassen.

Digitized by Google

Ausgerechnet:

$$\text{a)}\quad R = \frac{E_0 \cdot \sin\omega t + \frac{J_0}{\omega C} \cdot \cos(\omega t + \varphi)}{J_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)}$$

oder

$$\text{b)}\quad R = \frac{\left[E_0 - \frac{J_0}{\omega C} \cdot \sin\varphi\right] \cdot \sin\omega t + \left[\frac{J_0}{\omega C} \cdot \cos\varphi\right] \cdot \cos\omega t}{[J_0 \cdot \cos\varphi] \cdot \sin\omega t + [J_0 \cdot \sin\varphi] \cdot \cos\omega t},$$

wenn

$$\sin(\omega t + \varphi) \quad \text{und} \quad \cos(\omega t + \varphi)$$

entwickelt werden.

Hieraus folgt:

$$\left[R \cdot J_0 \cdot \cos\varphi + \frac{J_0}{\omega C} \cdot \sin\varphi - E_0\right] \cdot \sin\omega t + \left[R \cdot J_0 \cdot \sin\varphi - \frac{J_0}{\omega C} \cdot \cos\varphi\right] \cdot \cos\omega t \equiv 0.$$

Diese identische Gleichung ist erfüllt für alle Werte von t. Daher müssen die Koeffizienten gleich Null sein.

$$\begin{cases} R \cdot J_0 \cdot \cos\varphi + \frac{J_0}{\omega C} \cdot \sin\varphi - E_0 = 0; \\ R \cdot J_0 \cdot \sin\varphi - \frac{J_0}{\omega C} \cdot \cos\varphi = 0, \end{cases}$$

d. h.

$$E_0 = J_0\left(R \cdot \cos\varphi + \frac{\sin\varphi}{\omega C}\right) \quad \text{und} \quad R \cdot \sin\varphi = \frac{\cos\psi}{\omega C}.$$

Siehe Fig. 3 und 4.

Setzt man diese letzteren Werte in Gleichung b) ein, so folgt die Zeitunabhängigkeit von R.

Viel einfacher ist der Weg mittels der symbolischen Rechnung:

Setzt man in Gleichung a) an Stelle von $E_0 \cdot \sin\omega t$ den Ausdruck $E_0 \cdot e^{j\omega t}$, an Stelle von $\frac{J_0}{\omega C} \cdot \cos(\omega t + \varphi)$ den Wert $\frac{J_0}{\omega C} \cdot j \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}$ usw. ein, so folgt:

$$R = \frac{E_0 \cdot e^{j\omega t} + j \cdot \frac{J_0}{\omega C} \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}}{J_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}} = \frac{\left(E_0 + j\frac{J_0}{\omega C} \cdot e^{j\varphi}\right) \cdot e^{j\omega t}}{J_0 \cdot e^{j\varphi} \cdot e^{j\omega t}}$$

$$R = \frac{E_0 + j\frac{J_0}{\omega C} \cdot e^{j\varphi}}{J_0 \cdot e^{j\varphi}}$$

ist also unabhängig von der Zeit t.

II. Kapazität und Ohmscher Widerstand in Reihe.

Die Gleichung

$$\frac{Q}{C} + R \cdot \frac{dQ}{dt} = E_0 \cdot \sin\omega t,$$

d. h.

$$\frac{J}{C} + R \cdot \frac{dJ}{dt} = E_0 \cdot \omega \cdot \cos\omega t \quad \ldots \quad \text{(I)}$$

enthält alle Fälle, also auch den der Phasengleichheit von E und J.

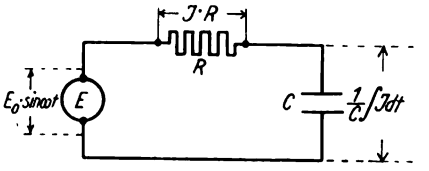


Fig. 2.

Setzen wir $J = J_0 \cdot \sin\omega t$ in die Gleichung ein, so erhalten wir die richtigen Lösungen:

$$\frac{J_0}{C} \cdot \sin\omega t + J_0 \cdot R \cdot \omega \cdot \cos\omega t = E_0 \cdot \omega \cdot \cos\omega t \,. \quad \text{(II)}$$

d. h.

$$\frac{J_0}{C} \cdot \sin\omega t + (J_0 R - E_0) \cdot \omega \cdot \cos\omega t \equiv 0.$$

Diese Gleichung kann für alle t nur bestehen, wenn

$$\frac{J_0}{C} = 0 \quad \text{und} \quad (J_0 \cdot R - E_0) \cdot \omega = 0$$

sind, d. h. $C = \infty$ und $J_0 \cdot R = E_0$.

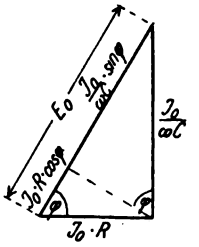


Fig. 3.

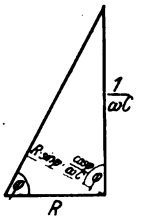


Fig. 4.

Aus der Gleichung (II), die in Wirklichkeit

$$J_0 \cdot R \cdot \cos\omega t = E_0 \cdot \cos\omega t$$

heißt, ist jedes C herausgefallen, also nichts mehr zu berechnen.

Symbolisch ist auch dies viel einfacher:

Aus

$$\frac{J}{C} + R \cdot \frac{dJ}{dt} = E_0 \cdot \omega \cdot \cos\omega t$$

folgt mit Benutzung von

$$\begin{cases} J = J_0 \cdot e^{j\omega t} \quad \text{und} \\ E_0 \cdot \omega \cdot \cos\omega t = \omega E_0 \cdot j \cdot e^{j\omega t} \end{cases}$$

$$\frac{J_0}{C} \cdot e^{j\omega t} + R \cdot J_0 \cdot j\omega \cdot e^{j\omega t} = E_0 \omega \cdot j e^{j\omega t}$$

oder

$$\frac{J_0}{C} + j(\omega R J_0 - \omega E_0) = 0.$$

Die Gleichung kann nur bestehen, wenn

$$\frac{J_0}{C} = 0 \quad \text{und} \quad R \cdot J_0 - E_0 = 0$$

sind, d. h. $C = \infty$ usw.

III und IV.

Darauf einzugehen erübrigt sich. Die Fehler sind dieselben.

(Eingegangen 25. September 1929.)

Digitized by Google

ZUR GESCHICHTLICHEN ENTWICKLUNG UND ZUR THEORIE DER AMMONIAKKATALYSE.

Von *A. Mittasch* und *W. Frankenburger.*

Aus dem Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh.[1]).

I. Geschichte der Auffindung der Ammoniakkatalysatoren. (M.)

Unter den zahlreichen Katalysen der Technik befindet sich kaum eine, die der Wissenschaft über Katalyse und Katalysatoren so viel Anregung und Gewinn gebracht hat, wie die Ammoniakkatalyse, die vor reichlich zwanzig Jahren aus dem Stadium bloßer Empirie und unfruchtbarer Spekulationen in das Stadium ernsthafter wissenschaftlicher Arbeit und technischer Verwirklichung getreten ist. Mehrfach ist bereits im Zusammenhange beschrieben worden, in welcher Weise diese Entwicklung vor sich gegangen ist[2]) und wie an die grundlegenden Arbeiten von Haber anschließend in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, jetzt I. G. Farbenindustrie, von Carl Bosch ein praktisch im größten Maßstabe ausführbares Verfahren ausgearbeitet worden ist.

Hier soll diese Entwicklung lediglich in chemischer Hinsicht, und zwar vor allem hinsichtlich der Frage der Katalysatoren behandelt werden, die wie bei jedem katalytischen Verfahren das Herz bilden, ohne dessen Pulsschlag der Organismus still steht[3]).

Eine auf einwandfreie experimentelle Arbeit gestützte Beschäftigung mit der Ammoniakkatalyse und den Ammoniakkatalysatoren beginnt erst mit Nernst und Haber[4]). Dabei reichen die Arbeiten von Haber an sich zeitlich weiter zurück, während, sofern man nur das Arbeiten mit hohen Drucken in Betracht zieht, Nernst an früherer Stelle zu nennen ist. Bei den ersten unter Hochdruck ausgeführten Arbeiten von Nernst und Mitarbeitern (1906—07) war mit verhältnismäßig schwach wirksamen Katalysatoren gearbeitet worden: Platinfolie, feinverteiltes Eisen und elektrolytisch abgeschiedenes Mangan waren die Katalysatoren, auf deren Anwendung sich die Autoren beschränkten. Ebenso hat Haber im Anfang nur schwach aktive Katalysatoren benutzt: fein verteiltes Eisen, Calcium, Mangan, Chrom und Nickel waren die Substanzen, mit denen er in den Jahren 1904—1905 und auch noch 1907 gearbeitet hat. Bekanntlich hat sich aber Haber mit diesen Katalysatoren nicht zufrieden gegeben, sondern ist als erster experimentell auf die Suche nach neuen hochwirksamen Katalysatoren für die Ammoniaksynthese gegangen. Mit welchem Erfolge, ist allgemein bekannt: Nach wenig befriedigenden Resultaten mit Cer wurden im metallischen Osmium und bald darauf im Uranmetall bzw. -Carbid ausgezeichnete Katalysatoren gefunden, die alle bisher für die Ammoniakkatalyse verwendeten Kontaktmassen weit hinter sich ließen[1]).

In den nächsten Jahren hat sich die Weiterentwicklung dann ausschließlich in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein vollzogen, nachdem diese die Haberschen Resultate übernommen hatte.

B.A.S.F.-Arbeiten von 1910—1912.

Von 1910 bis 1912 haben hier Bosch und Mittasch nebst Mitarbeitern (Stern, Wolf u. a.) eine ganze Reihe stark aktiver Katalysatoren gefunden, unter denen die Technik die brauchbarsten wählen konnte und über die die weitere Entwicklung bis heute im Grunde noch nicht hinausgekommen ist.

Dabei lassen sich zwei Gruppen von Kontaktmassen unterscheiden, von denen die erste noch an die von Haber gefundenen Katalysatoren anschließt, während man in der zweiten ganz neue Wege gegangen ist[2]).

A. Reine Metalle.

Wir schreiben absichtlich reine Metalle, weil bei den anzuführenden Arbeiten die in der B.A.S.F. gewonnene Erkenntnis grundlegend war, daß die Reinheit der Substanzen, d. h. die Abwesenheit gewisser schädlicher Stoffe (Kontaktgifte), für die Ammoniakkatalyse die aller-

---

[1]) Dieser Aufsatz wurde Prof. H. S. Taylor zur Einweihung seines neuen, hauptsächlich für die Pflege der Reaktionskinetik und der Katalyse bestimmten chemischen Instituts in Princeton, New Jersey, am 26 September. 1929 gewidmet.

[2]) Bernthsen, Ztschr. angew. Chem. **26**, 10 (1913); Haber, Ztschr. angew. Chem. **1914**, 473; Bosch, Naturwissenschaften **8**, 867 (1920); Mittasch, Naturwissenschaftliche Monatshefte **1925**, 205; Mittasch, Berichte **59**, 13 (1926); C. Müller in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 2. Aufl. I, S. 363—427.

[3]) Dabei übergehen wir die älteren Bemühungen von Doebereiner (1823) bis Johnson (1881) und Woltereck (um 1900), denen ein tieferer Einblick in die Bedingungen, unter denen eine Ammoniaksynthese stattfinden kann, noch durchaus fehlte und nach dem Stand der Wissenschaft fehlen mußte; sie konnten darum nicht mehr als einige Hinweise qualitativer Art geben, wobei diese Hinweise so gut wie ausnahmslos experimentell nur schlecht oder auch gar nicht begründet sind; näheres s. Ullmann I, S. 363—367.

[4]) Als Vorläufer einer wissenschaftlichen Behandlung der katalytischen Ammoniaksynthese sind hauptsächlich Ramsay und Young (Journ. Chem. Soc. **45**, 88 (1881)), E. Baur (B. **34**, 2383 (1901)); Ztschr. anorg. Chem. **29**, 305 (1901)) sowie Perman und Atkinson (Proceed. Roy. Soc. London **74**, 119 (1904); **76**, 167 (1905)) zu nennen; in technischer Beziehung ist ein Patent von H. Le Chatelier (F.P. 313950, 1901) zu erwähnen.

[1]) D.R.P. 223408 (Osmium) und D.R.P. 229126 (Uran), beide von 1909; s. auch Haber, Ztschr. angew. Chem. **1914**, 473, Ztschr. Elektrochem. **20**, 597 (1914), Naturwissenschaften **10**, 1041 (1922).

[2]) Ausführlich ist die ganze Entwicklung in Ullmann I, S. 420 beschrieben.

Digitized by Google

größte Bedeutung besitzt. Diese Tatsache, daß es Kontaktgifte für die Ammoniakkatalyse gibt, wurde zunächst an verschiedenen Metalloiden (S, Se, Te, As, P usw.) festgestellt. Die Empfindlichkeit wurde am höchsten beim Schwefel gefunden, der schon in geringen Spuren (0,1 % und darunter) den Katalysator unwirksam machen kann; nicht so hohe Empfindlichkeit ist in der Regel gegen Phosphor, Arsen usw. vorhanden. Auch leicht reduzierbare Metalle von niedrigem Schmelzpunkt wie Blei, Wismut usw. wurden als schädlich erkannt [1]).

Von den reinen Metallen wurden folgende eingehend untersucht:

Eisen: Von diesem fand man, daß es selbst in allerreinstem Zustand nur wenig befriedigt, und zwar darum, was besonders wichtig ist, weil seine Wirkung zwar im Anfange recht gut ist, dann aber zeitlich sehr rasch abfällt. Durch besondere Herstellungsweisen läßt sich die Aktivität des reinen Eisens zwar erhöhen, jedoch niemals auf die Dauer befriedigend gestalten [2]).

Weit günstiger als reines Eisen verhielt sich in dieser Beziehung, wie gefunden wurde, ein weiteres, bis dahin noch nicht untersuchtes Metall:

Molybdän, das auch den Vorteil geringerer Giftempfindlichkeit hat [3]). Wie sich herausstellte, ist es nicht nötig von metallischem Molybdän auszugehen; vielmehr ist es vorzuziehen, reine Molybdänsäure bzw. Ammoniummolybdat ohne weiteres in gekörnter Form in den Kontaktofen einzufüllen. Unter der Einwirkung des Wasserstoff-Stickstoffgemisches (z. B. bei 500° und 100 at Druck) entsteht allmählich unter zunehmender katalytischer Ammoniakbildung ein Molybdännitrid mit bis ca. 9 % N, das weiter als Katalysator wirkt.

Als ein schwaches Abbild des Molybdäns verhält sich das Wolfram [4]), das weniger gut katalysiert und praktisch ohne besondere Bedeutung ist.

Eisen, Molybdän und Wolfram haben den großen Vorteil, durch Wasserstoff bei mäßig hohen Temperaturen reduziert zu werden, so daß ein geringer Gehalt an Sauerstoff, Wasserdampf, CO und CO_2 im N_2-H_2-Gemisch den Katalysator nicht verdirbt. Die besten Ausbeuten allerdings werden, wie schon damals gefunden wurde, mit ganz trocknen und reinen Gasen erhalten [5]).

Den genannten Metallen stehen gegenüber die bereits früher benutzten Metalle Mangan, Uran, Cer, die schon durch Spuren freien oder gebundenen Sauerstoffs irreversibel (d. h. unter den Bedingungen der Katalyse irreversibel) oxydiert werden.

Den Metallen äquivalent sind bei der Ammoniaksynthese grundsätzlich die entsprechenden Hydride, Nitride, Amide, Carbide, Cyanide, sowie auch die Oxyde, falls es sich um solche von leichtreduzierbaren Metallen handelt. Dabei findet in der Regel im Kontaktofen eine chemische Umwandlung (Formierung) des Ausgangsstoffes, und zwar für ein bestimmtes Metall oder Gemisch unter gegebenen Verhältnissen immer zu dem gleichen katalysierenden Produkte statt. Ob dieses ein Metall oder ein Nitrid usw. ist, läßt sich nicht voraussagen, sondern kann jeweils nur durch sorgfältige Analyse des längere Zeit gebrauchten Katalysators festgestellt werden. Im Falle des Eisens ist der Katalysator regelmäßig und unabhängig vom Ausgangsmaterial Metall, mit adsorbierten bzw. gelösten Gasen im Falle des Molybdäns ausgesprochenes Nitrid.

B. Aktivierte Metalle.

Handelte es sich unter A. um solche Arbeiten der B.A.S.F., die an vorausgegangene Bemühungen anschlossen, so ist nunmehr eine Gruppe von Arbeiten kurz anzuführen, in denen man neue Wege ging. Diese Arbeiten ergaben sich aus der Frage, ob an sich wenig wirksame Metalle durch Zugabe weiterer Stoffe so verbessert werden können, daß eine befriedigende Wirkung resultiert [1]).

Diese Fragestellung war hergeleitet aus Beobachtungen, die man teils in den Jahren zuvor, teils ungefähr zu gleicher Zeit über die vorteilhafte Wirkung von Begleitstoffen bei der Nitridbildung aus Metallen (bzw. Oxyden) gemacht hatte. Auf diesem Wege war man zu der Vorstellung gekommen, daß auch bei der Ammoniaksynthese, die irgendwie mit einer intermediären Nitridbildung zusammenhängen könne, Begleitstoffe günstig wirken könnten. Das Resultat fortgesetzter Bemühungen in dieser Richtung war das einer vollkommenen Erfüllung der Erwartungen, wenn auch die Vorstellungen selbst, die man sich anfangs über die Art und Wirkungsweise dieser Beimischungen gemacht hatte, im einzelnen sich als nicht völlig zutreffend erwiesen.

Die Versuche wurden zunächst mit metallischem Eisen (vergleichsweise auch mit Nickel und Kobalt) gemacht und führten zu folgenden Resultaten [2]):

[1]) Hinsichtlich Giftwirkung und Entgiftung s. D.R.P. 254344 (1910), D.R.P. 263612 (1910).

[2]) D.R.P. 246377, D.R.P. 256855, D.R.P. 259702.

[3]) D.R.P. 246377 (1910).

[4]) D.R.P. 259996, D.R.P. 260756 (1911).

[5]) Hinsichtlich der Fernhaltung von Sauerstoff s. D.R.P. 259871 (1911).

[1]) Die Nomenklatur dieser Erscheinung ist noch nicht einheitlich. In den deutschen Patentschriften der B.A.S.F. ist der Ausdruck „Aktivierung", „Aktivator", „aktivieren" gebraucht, in den entsprechenden englischen und amerikanischen ist dafür der Ausdruck „promoter" gesetzt, der Eingang in die angelsächsische Literatur gefunden hat. Im Anschluß an die von Brode bei der homogenen Katalyse gebrauchten Ausdrücke (Ztschr. phys Chem. **37**, 257 (1901)) wird neuerdings (s. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. VII, 322 ff. (1928)) auch von „verstärken" und „Verstärkerwirkung" gesprochen. Vgl. Mittasch, Ztschr. Elektrochem. **35**, 96 (1929), Pietsch, Ztschr. Elektrochem. **35**, 366 (1929).

[2]) D.R.P. 249447, 254437, 258146, 261507, 262823, 276133, 286430; A.P. 1068967, 1068968, 1068969,

Digitized by Google

1. Reines Eisen und dergleichen wird in seiner Aktivität wesentlich verbessert durch eingelagerte Metalloxyde, insbesondere solche schwer reduzierbarer und hoch schmelzender Art wie Tonerde und Magnesia (einfache Aktivierung).

2. Reines Eisen usw. wird in seiner Aktivität auch wesentlich verbessert durch die Gegenwart verschiedener, und zwar vorzugsweise gleichfalls katalytisch wirkender Metalle (wechselseitige Aktivierung). Dabei kann es vorteilhaft sein, das in erster Linie Wasserstoff aufnehmende Eisen mit einem Stickstoff aufnehmenden oder bindenden Metalle (z. B. Mo) zu vereinigen [1]).

3. Eine Anzahl weiterer Stoffe, z. B. Kupfer, ist praktisch indifferent, verschiedene andere, für sich oder zusammen mit indifferenten Zusätzen, stark schädlich (s. unter A., S. 3). Bei gleichzeitiger Gegenwart von „Aktivatoren" und „Giften" ergeben sich besondere Fälle, und zwar je nach Art und Mengenverhältnissen der Stoffe von praktisch vollständiger Kompensierung der Gifte bis zu totalem Überwiegen der Giftwirkung.

4. Beliebige, wenig oder mäßig wirkende Metalle, insbesondere solche schwer reduzierbarer (leicht oxydierbarer) Art, können als Ammoniakkatalysatoren in gleicher Weise wie Eisen, Nickel, Kobalt durch Zusätze, vorwiegend Metalle, verbessert werden. Dabei geben in der Regel Kombinationen von Metallen, die ihrer chemischen Natur nach einander nicht zu nahe stehen, die besten Erfolge.

5. Durch die Gegenwart dritter oder vierter Stoffe kann die katalytische Wirksamkeit noch weiter erhöht werden. Typus: $Fe + Al_2O_3 + K_2O$ [2]).

Hiernach konnten bereits 1910—1911 folgende Gruppen von Ammoniak-Katalysatoren unterschieden werden:

I. Durch Sauerstoffverbindungen anderer Elemente aktivierte Eisen- (Nickel-, Kobalt-) Katalysatoren.

Beispiele:

$Fe-Al_2O_3$
$Fe-MgO$
Fe–Seltene Erden
$Fe-Cr_2O_3$, MnO usw.
$Fe-Al_2O_3-K_2O$ usw.
$Co-Al_2O_3$ usw.

II. Kombinationen von Eisen, Nickel, Kobalt und dergleichen mit anderen Metallen.

Beispiele:

Fe–Mo	Ni–Mo	Co–Mo	Pd–Mo
Fe–W	Ni–W	Co–W	Pd–W
Fe–Li	Ni–Li	Co–Li	Pt–Mo
Fe–Sr	Ni–Ca	Co–Na	Pt–W

III. Kombinationen beliebiger Metalle, insbesondere untereinander, wobei es zweckmäßig ist, die Kombinationen so zu wählen, daß die Bestandteile ihrer chemischen Beschaffenheit nach merklich different sind. Wir geben hier einfach eine Auswahlliste im Anschluß an das amerikanische Patent 1094194 der B.A.S.F. von 1910 [1]):

Al–Mg	Cr–Mg	Li–Os	Mn–V
Al–Mn	Cr–Os	Li–W	Mo–Ta
Ba–Cr	Cr–Zr	Li–V	Mo–Zr
Ba–Mg	Cr–Na	Mg–Mo	Na–Os
Ba–Os	K–V	Mg–Na	Th–Os
Ca–Mn	La–Mo	Mg–U	U–Zr
Ce–Mg	Li–Mn	Mg–V	V–Zr
Ce–Mo	Li–Nb	Mn–Os	W–Zr

Hier ist besonders bemerkenswert, daß statt von den Metallen selbst auch von den entsprechenden Hydriden, Nitriden, Amiden, Carbiden, Cyaniden usw. ausgegangen werden kann.

Auch entsprechende ternäre Gemische usw. lassen sich vorteilhaft verwenden.

Al–Cr–Na	Cr–Mn–Na	$Mo-Pd-UO_2$
Al–Co–Na	Cr–Ni–K	$Ni-Mo-MnO$
Be–Mn–Na	Co–V–K	usw.
Cr–Mn–Na	Mo–Pd–K	

Herstellungsmethoden.

Da für die heterogene Katalyse eine ausgedehnte Oberfläche des Katalysators von Vorteil ist, so kamen von Anfang an folgende Formen des Katalysators in Betracht:

a) Pulverform,
b) Poröse Körner und Stücke,
c) Katalysatoren auf Trägern.

Der Schwerpunkt hat von vornherein aus praktischen Gründen auf b) gelegen, da hier die Vorteile einer leichten Handhabung des Kontaktes und guter Gasdurchlässigkeit auch bei hoher Schicht vorhanden sind. Die Verwendung von Trägern (c) hat bei dem Gebrauch wohlfeiler Katalysatoren keine Vorteile.

Von vornherein kamen zahlreiche Herstellungsweisen des Katalysators in Betracht, für die sich in den Patentschriften von 1910—1912 mannigfache Beispiele finden. Die wichtigsten Herstellungsverfahren für Mehrstoffkatalysatoren sind dabei folgende:

a) Einfaches Mischen der Komponenten in Pulverform, eventuell mit nachfolgendem Zusammenpressen.

1094194, 1118628, 1148570, 1152930. Diese Patente stammen sämtlich aus den Jahren 1910—1912.

[1]) Vgl. hierzu auch die von Hlavati angegebenen Sonderfälle Ti — Pt und dergleichen: D.R.P. 275343 und D.R.P. 275663 (1910).

[2]) Derartige Gemische sind schon sehr früh verwendet worden, z. B. $Fe + 20\%$ Al-Nitrat $+ 10\% K_2CO_3$ in HNO_3 gelöst, eingedampft, Nitrate calciniert (Anfang 1910); $Fe + 2\%$ Al $+ 1\%$ MgO $+ 1\% KNO_3$ (November 1910), oder Fe + Aluminate des Natriums oder Calciums oxydierend geschmolzen (April 1911).

[1]) Vgl. D.R.P. 261507 und D.R.P. 286430.

Digitized by Google

b) Herstellung kompakter oxydischer Massen, die dann im Kontaktofen reduziert werden. Diese Arbeitsweise hat besondere Bedeutung beim Eisen, und zwar in der Form, daß man Eisen samt den geeigneten Zusätzen im Sauerstoffstrom oxydierend schmilzt, wobei ein Oxyd entsteht, das dem natürlichen Magnetit (Fe_3O_4) chemisch nahesteht und nach der Zerkleinerung ohne weiteres in den Kontaktofen eingefüllt werden kann[1]).

c) Herstellung oxydischer Massen durch gemeinsame Fällung aus Lösungen, durch Erhitzen von Nitratgemischen usw.

d) Tränken der Katalysatorsubstanz A mit einer Lösung der Substanz B.

e) Benutzung von Legierungen beliebiger Herkunft.

f) Benutzung komplizierter Verbindungen, die im Kontaktofen in den aktivierten Katalysator übergehen. Hier sind von besonderer Bedeutung die komplexen Ferrocyanide, von denen zum ersten Male bei uns im Dezember 1912 (Cerferrocyanid) Gebrauch gemacht wurde[2]).

Bei c) bis f) können gewünschtenfalls leicht Träger mit verwendet werden.

Bemerkung über die weitere Entwicklung von 1913 bis heute.

Im vorstehenden sind die Resultate kurz wiedergegeben, die in der B.A.S.F. in den Jahren 1910 bis 1912 hinsichtlich der Katalysatoren für die Ammoniaksynthese gewonnen worden sind und die sich in Patentschriften und an anderen Stellen ziemlich zerstreut finden, so daß eine kurze Zusammenstellung willkommen sein dürfte.

In späteren Arbeiten von anderen Seiten sind die Feststellungen der B.A.S.F. durchaus bestätigt worden. Grundsätzlich Neues ist dabei hinsichtlich der Katalysatoren nicht gefunden worden, so daß wir hier lediglich auf die Darstellung im „Ullmann" und die dort gegebene Patentübersicht hinweisen sollen. Tatsächlich liegt der Schwerpunkt der weiteren chemischen Arbeiten, die von 1913 bis heute an den verschiedensten Stellen unternommen worden sind, nicht in der Auffindung neuer Kontaktmassen, sondern in der wissenschaftlichen Analyse des neuen katalytischen Verfahrens. So haben denn in verschiedenen Ländern, wie in England, Frankreich und später ganz besonders auch in den Vereinigten Staaten, Bemühungen eingesetzt, in das Wesen der Ammoniakkatalyse tiefer einzudringen und sich über die Frage Rechenschaft abzulegen, in welcher Weise die Ammoniakkatalysatoren arbeiten.

[1]) D.R.P. 254437 und 263612 (1910).

[2]) Eingehender sind diese Ferrocyanidkontakte dann zunächst von den Farbenfabriken Leverkusen studiert worden; s. D.R.P. 285698 und 286719 von 1914; s. auch Mittasch und Kuß, Ztschr. Elektrochem. **34**, 159 (1928); Ztschr. anorgan. allg. Chem. **170**, 193 (1928).

Derartige theoretisch gerichtete Arbeiten haben auch in der B.A.S.F. von Anfang an nicht gefehlt; sie haben sich aber daselbst, in einem Industrielaboratorium, in verhältnismäßig engen Grenzen gehalten, weil natürlich die Hauptaufgabe darin liegen mußte, die neuartigen Resultate, namentlich hinsichtlich der Mehrstoffkatalysatoren, auf andere technisch wichtige Fälle anzuwenden. So waren denn die Jahre 1913 bis 1923 (mit Unterbrechungen) in der B.A.S.F. ausgefüllt mit Arbeiten über verschiedene andere technisch wichtige Reaktionen, hinsichtlich deren gleichfalls wertvolle katalytische Feststellungen gewonnen wurden: katalytische Hydrierung organischer Verbindungen (einschließlich CO) mit Katalysatoren von dem Typus $Ni + Al_2O_3$ usw. (Bosch, Mittasch, Krauch, Schneider), katalytische Ammoniakoxydation mit $Fe_2O_3 + Bi_2O_3$ (Bosch, Mittasch, Beck), katalytische Wasserstoffgewinnung gemäß $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (Bosch und Wild), katalytische Methanolgewinnung aus $CO + H_2$ mit Mehrstoffkatalysatoren wie $ZnO + Cr_2O_3$ (Mittasch und Pier, Schmidt und Ufer) usw.[1]).

Zu der starken Beanspruchung durch die Bearbeitung anderer katalytischer Themen kamen ungünstige Zeitverhältnisse, auf die hier nicht näher einzugehen ist. Tatsache ist, daß zwar eine Anzahl (großenteils unveröffentlichter) wissenschaftlicher Resultate schon 1914 vorlagen, daß aber eine eingehende Beschäftigung mit der Theorie der Ammoniakkatalyse und der Ammoniakkatalysatoren erst vor einigen Jahren bei uns einsetzen konnte.

II. Studien über das Wesen der Ammoniak-Synthese.

Ab 1924 (Fr.).

Die wissenschaftlichen Arbeiten über die katalytische Ammoniak-Synthese beleuchten in charakteristischer Weise das heutige Verhältnis zwischen technischer und wissenschaftlicher Entwicklung auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse: Noch weit davon entfernt, auf Grund einer theoretischen Durchdringung dieses Gebietes hochkomplexer Vorgänge der Technik neue Wege zu weisen, muß sich die Forschung vorerst damit begnügen, die rein empirisch, durch Spürsinn und zahllose Einzelversuche gewonnenen Resultate des Praktikers zur Kenntnis zu nehmen und ihre Deutung anzustreben.

Wie im ersten Teil geschildert wurde, ist die breite chemische Basis für die praktische Durchführung der Ammoniakkatalyse durch Fr. Haber, sowie durch C. Bosch zusammen mit A. Mittasch u. a. in der B.A.S.F. gelegt worden. An den wissenschaftlichen Untersuchungen, die sich hieran knüpfen, haben zahlreiche Forschungsstätten, vor allem auch in den Vereinigten Staaten, reichen Anteil.

An Stelle einer ausführlichen Zusammenstellung aller hierher gehörenden Untersuchungen seien im

[1]) Näheres hierüber s. Ber. **59**, 18ff. (1926).

Digitized by Google

folgenden einige, für die Richtlinie unserer eigenen Arbeiten maßgebenden Forschungsergebnisse genannt[1]).

1. Art und Struktur der Katalysatoren.

Röntgenographische Arbeiten von Ralph W. G. Wyckoff und E. D. Crittenden[2]), von R. Brill[3]) sowie von G. Mayer[4]) erweisen, daß in dem durch Reduktion eines Fe_3O_4 — Al_2O_3-Gemisches hergestellten Ammoniak-Katalysator der eigentlich wirksame Bestandteil, nämlich das Eisen, in Form von α-Fe vorliegt; die aktivierende Wirkung des Al_2O_3 beruht allem Anschein nach auf einer Begünstigung des Entstehens besonders zahlreicher „aktiver Stellen" und einer dauerhaften Stabilisierung dieser spezifisch wirksamen Metallteilchen[5]). Für erhöhte Reaktionsfähigkeit dieser Eisenteilchen des Kontakts im Vergleich zu reinem Eisen sprechen Versuche von R. Schenck[6]) über die Oxydierbarkeit des Metalls in beiden Formen. Auch wenn von anderen Eisenverbindungen als von Eisenoxyd-Aluminiumoxyd-Gemischen bei der Herstellung des Katalysators ausgegangen wird (z. B. von komplexen Aluminium-Alkali-Eisencyaniden), ist der wirksame Bestandteil des im N_2/H_2-Gemisch „sich formierenden" Kontaktes stets das α-Eisen[7]).

Die „reversiblen", durch O_2- und H_2O-Dampf hervorgerufenen Vergiftungseffekte am normalen und an dem durch Al_2O_3 aktivierten Eisen haben J. A. Almquist und C. A. Black[8]) nach der quantitativen Seite hin erforscht und sehr interessante Feststellungen gemacht[9]); vor allem kommen sie auf Grund ihrer Messungen zu einer Abschätzung des „aktiven", d. h. des beim katalytischen Vorgang allein wirksamen Bruchteils der Gesamtoberfläche ihrer Katalysatoren.

Dies führt uns dazu, die große Wichtigkeit der neueren, besonders von H. S. Taylor und seiner Schule in Princeton ausgeführten Untersuchungen über die heterogene Oberflächenstruktur der Grenzflächenkatalysatoren zu betonen; diese wohlbekannten Arbeiten[1]) betreffen zwar nicht ausschließlich die Kontakte der Ammoniaksynthese, erweisen sich aber, wie für andere Fälle heterogener Katalysen, so auch für diesen Fall als besonders aufschlußreich.

2. Zwischenverbindungen bei der Ammoniaksynthese.

Das hier vorliegende Material ist noch dürftig; es sind zwar die Verbindungen zwischen Eisen und Stickstoff in letzter Zeit durch röntgenographische Messungen[2]) eingehend untersucht und definiert worden; eine Bildung dieser Verbindungen aus elementarem Stickstoff und Eisen, wie sie den Bedingungen bei der Ammoniak-Synthese entsprechen würde, konnte aber bisher trotz vieler Bemühungen noch nie einwandfrei festgestellt werden[3]).

Daß Eisennitrid als Zwischenstufe bei der katalytischen Zersetzung des Ammoniaks an Eisen

---

[1]) Vgl. auch die Ausführungen von W. Frankenburger in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 383 ff. (1928).

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2866 (1925).

[3]) Unveröffentlichte Arbeit aus dem Forschungslaboratorium Oppau 1925.

[4]) Ztschr. Krist. **70**, 383 (1929).

[5]) Al_2O_3 scheidet sich längs der Korngrenzen der entstehenden Eisenteilchen ab und bildet außerdem mit FeO die sehr temperaturbeständige, spinellartige Verbindung Al_2FeO_4, die als schwer reduzierbare Gerüstsubstanz das Gefüge des Kontakts stabilisiert. Es ist von Interesse, daß bereits im D.R.P. 254437/1910 für die Wirkung von Al_2O_3 u. dgl. in derartigen Mischkatalysatoren ein Erklärungsversuch zu finden ist; es heißt daselbst: „Die hervorragend starke Wirkung derartig hergestellter Katalysatoren ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die besprochenen Beimengungen sich in dem hocherhitzten Metalloxyd lösen bzw. fein verteilen und daß hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, das ein Zurückgehen der Oberfläche und damit der katalytischen Eigenschaften in wirksamster Weise verhindert".

[6]) Forschungsberichte Heft 3 (1928), Metallforschung.

[7]) A. Mittasch und E. Kuß, Ztschr. Elektrochem. **34**, 159 (1928); A. Mittasch, E. Kuß und O. Emert, Ztschr. anorgan. Chem. **170**, 193 (1928); R. Brill und H. Mark, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 443 (1928); O. Eisenhut und E. Kaupp, Ztschr. physikal. Chem. **133**, 456 (1928).

[8]) Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2814 (1926); J. A. Almquist, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2820 (1926).

[9]) Weitere, in Fixed Nitrogen Research Laboratory unter der Leitung von Cottrell ausgeführte Untersuchungen:

A. T. Larson und A. P. Brooks: Relative Wirksamkeit von Fe, Co, Ni, Mo und Fe/Mo für die NH_3-Synthese (Ind. Engin. Chem. **18**, 1305 (1926). Aktivierbarkeit des Eisens durch Oxyde des Al, Si, Zr, Tl und Co mit und ohne Gegenwart von K_2O.

J. A. Almquist und E. D. Crittenden: Abhängigkeit der Wirksamkeit der Eisenkontakte von der Art ihrer Herstellung (Natur der der Reaktion unterworfenen Oxyde und Art der zugesetzten Aktivatoren). (Ind. Engin. Chem. **18**, 1307 (1926)).

Nachweis einer Thermionenemission am Fe-Kontakt durch C. H. Kunsman (Science **62**, 269 (1925); Journ. physical. Chem. **30**, 525 (1926); Journ. Franklin Inst. **203**, 635 (1927)). Dieser Effekt der Emission positiv geladener Alkali- bzw. Erdalkali-Atome durch den auf 400—1700° erhitzten Kontakt hängt offenbar nicht unmittelbar mit seiner katalytischen Wirkung zusammen, sondern anscheinend indirekt, indem die verdampfenden Alkali-Ionen stets neue aktive Bezirke des katalysierenden Eisens freilegen und so die Dauerhaftigkeit des Kontaktes erhöhen (vgl. auch H. Barton, G. Harnwell und H. Kunsman, Phys. Review **27**, 737 (1926)).

[1]) Vgl. z. B. Russel und H. S. Taylor, Journ. physical. Chem. **29**, 1325 (1925); H. S. Taylor, Journ. physical. Chem. **28**, 921 (1924), **30**, 145; Kistiakowsky, ebenda **30**, 1356 (1926); H. S. Taylor, Proceed. Roy. Soc. London (A) **108**, 105 (1925); ebenda (A) **113**, 77 (1926); Gauger und Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 920 (1923); Pease, ebenda **45**, 2296 (1923).

[2]) Hägg, Nature **121**, 826, **122**, 314 (1928); R. Brill Naturw. **16**, 593 (1928); Ztschr. Krist. **68**, 379 (1928).

[3]) Vgl. z. B. Maxted, Journ. Soc. chem. Ind. **37** T, 105 (1918); Fowler, Journ. chem. Soc. London **79**, 285 (1901); Baur und Voermann, Ztschr. physikal. Chem. **52**, 467 (1905); Noyes und Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 475 (1921).

Digitized by Google

auftritt, haben A. Mittasch, E. Kuß und O. Emert[1]) dadurch nachgewiesen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses aus Fe und NH_3 hergestellten Nitrids bei gegebenen Temperaturen mit der des Ammoniakzerfalls an Eisen identisch ist, d. h. daß der Nitridzerfall als langsamster Teilvorgang das Tempo der Gesamtreaktion bestimmt. In diesem Zusammenhang seien auch noch Messungen von W. A. Dew und H. S. Taylor[2]) erwähnt über die Adsorption und Adsorptionswärme von Ammoniak an verschiedenen Metallen (Na, Cu, Ni, Fe, Fe/Mo); das Absinken der differentiellen Adsorptionswärmen an diesen Metallen spricht für die Heterogenität ihrer Oberflächen, die Höhe der Adsorptionswärmen gerade an den katalytisch wirksamsten Metallen für eine besonders innige, chemischer Bindung nahestehende Anlagerung des NH_3-Moleküls an die aktiven Oberflächenbezirke dieser Substanzen.

G. B. Kistiakowsky[3]) hat im Taylorschen Laboratorium in Princeton die Methode zur Messung des Ionisierungspotentials adsorbierter Gase verfeinert und auf den an gewöhnlichem und aktiviertem Eisen adsorbierten Stickstoff angewendet. Ergebnis der Untersuchung ist, daß das N_2-Molekül in gelockertem oder dissoziiertem Zustand an der Oberfläche des Metalls angelagert ist; der Übergang in diesen Zustand an verschiedenen Metallen (Fe-Ni-Cu-Pt) geht parallel mit ihrer katalytischen Aktivität. Nach Behandlung der Metalle mit minimalen Mengen von Sauerstoff verschwinden jene, auf spezifische Änderung der adsorbierten N_2-Molekeln hindeutenden Ionisierungspotentiale, was wieder für die maßgebende Bedeutung eines relativ kleinen Betrages der Metalloberflächen, der „aktiven Stellen", für den katalytischen Vorgang spricht.

3. Untersuchung der Reaktionskinetik.

Systematische Messungen der Reaktionskinetik wurden in neuerer Zeit[4]) bisher nur für Zersetzung des Ammoniaks an Katalysatoren vorgenommen, und zwar in relativ hohen Temperaturbereichen, in denen eventuell entstehende Zwischenverbindungen sofort wieder zerfallen und daher nicht „abgefangen" werden können. Erwähnt seien die statisch ausgeführten Messungen von M. Bodenstein und Kranendieck (Quarz)[5]), von C. N. Hinshelwood und R. E. Burk (Quarz, Pt, W)[6]), von R. E. Burk (Mo)[1]), (Pt/W)[2]), von G. M. Schwab (Pt, W bei äußerst niederen und mittleren Drucken)[3]) und von H. Kunsman (Fe, W, Mo. Ni)[4]), sowie Untersuchung der dynamischen Zersetzung des Ammoniaks an Glas, Ton, Eisen und Kupfer (E. Elöd und W. Banholzer)[5]). In diesen Arbeiten wird die Ordnung der Zerfallsreaktion an den verschiedenen Kontakten bestimmt; sie liegt gewöhnlich zwischen null und eins, was für den Ablauf der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion in der Adsorptionsschicht am Kontakt spricht. Daneben wird in verschiedenen Fällen der hemmende Einfluß von H_2 bzw. N_2 auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks aufgedeckt und die Aktivierungswärme des Zersetzungsvorganges an den verschiedenen Kontakten ermittelt. Auch hier fehlt es nicht an Anzeichen für das Vorhandensein von Oberflächenbezirken verschiedener katalytischer Aktivität; dahin gehört z. B. die Feststellung, daß bei sehr niedrigen Drucken der NH_3-Zerfall an W und Pt durch N_2 und durch H_2 verzögert wird, bei höheren Drucken N_2 aber ohne hemmende Wirkung ist. Die naheliegende Deutung dieser Beobachtung ist, daß die bei den niederen Drucken noch katalytisch sich betätigenden, besonders aktiven und durch N_2 blockierbaren Stellen der Katalysatoroberfläche bei höheren Drucken sich im Zustand ständiger Besetzung durch N_2 oder H_2 befinden und daher für den katalytischen Vorgang ausscheiden.

Neuere Arbeiten im Forschungslaboratorium Oppau.

In den Mittelpunkt unserer neuesten Untersuchungen (seit etwa 1927) über das Wesen der katalytischen Ammoniaksynthese stellten wir zwei Fragen, nämlich 1. die nach der Wirkungsweise der aktiven Stellen der Katalysatoren, deren Vorhandensein, wie erwähnt, durch eine Reihe von Beobachtungen erwiesen ist, und 2. die Frage nach der Natur der entstehenden Zwischenverbindungen und ihrer Bedeutung für die Kinetik der Reaktion. Einer Ermittlung der Reaktionsfähigkeit der „aktiven Stellen" glaubten wir aus folgendem Grund besondere Beachtung schenken zu müssen: Die Erfolglosigkeit aller bisherigen Versuche, die Bindung von elementarem Wasserstoff oder Stickstoff an Eisen als erste Stufe des katalytischen Reaktionsverlaufs bei der Ammoniaksynthese nachzuweisen, könnte darauf beruhen, daß diese Vorgänge lediglich an den aktiven Stellen des Metalls vor sich gehen und daher in Anbetracht des verschwindenden

[1]) Ztschr. Elektrochem. **34**, 829 (1928).
[2]) Journ. physical. Chem. **31**, 277 (1927).
[3]) Journ. physical. Chem. **30**, 1356 (1926); Proceed. National Acad. Sciences Washington **18**, 1; H. S. Taylor, Proceed. Roy. Soc. London (A) **118**, 77 (1926); Ztschr. physikal. Chem. **125**, 341 (1927).
[4]) Ältere Untersuchungen über die Kinetik der dynamischen NH_3-Bildung bei verschiedenen Druck- und Strömungsgeschwindigkeiten, Temperaturen und an verschiedenen Kontaktsubstanzen sind in den früheren Arbeiten von F. Haber sowie einer unveröffentlichten Niederschrift von A. Mittasch (1912) enthalten.
[5]) Nernst-Festschrift **1912**, 99.
[6]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 1105 (1925).

[1]) Proceed. National Acad. Sciences Washington **18** 67 (1927).
[2]) Proceed. Nat. Acad. Sciences Washington **14**, 601 (1928).
[3]) Ztschr. physikal. Chem. **128**, 161 (1927).
[4]) Science **65**, 527 (1927); Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2100 (1928), **51**, 688 (1929).
[5]) Ztschr. Elektrochem. **32**, 555 (1926).

Digitized by Google

Betrags der letzteren der Beobachtung bisher entgangen sind. Es ergibt sich daraus die Forderung, die Oberfläche des Katalysators zu einem recht hohen Bruchteil, womöglich zu 100%, in einer mit dem Zustand jener „aktiven Stellen" identischen Beschaffenheit zu erzeugen und an ihm, vorausgesetzt, daß die hohe Reaktionsfähigkeit jener Stellen sich bestätigt, die Bildung und Natur der entstehenden Zwischenverbindungen in „Reinkultur" zu studieren.

Als anderer, zur Klärung des katalytischen Mechanismus gleichfalls geeigneter Weg erschien uns das Studium der Ammoniakzersetzung an Kontakten bei tieferen Temperaturen als den bisher angewendeten. Die Wahrscheinlichkeit, hierbei Zwischenverbindungen fassen und die Kinetik ihrer Bildung und Zersetzung ermitteln zu können, ist zweifellos eine höhere; die Aussicht, dabei den katalytischen Gesamtvorgang in Stufenreaktionen und Elementarprozesse zerlegen zu können, verspricht eine leichtere Entwirrung der bei höheren Temperaturen sich überlagernden Teilvorgänge.

Im folgenden seien in großen Zügen unsere bisherigen, auf diesen zwei Wegen gewonnenen Versuchsergebnisse geschildert.

1. Versuche zur Erzeugung von an aktiven Stellen besonders reichen Eisenkatalysatoren und Untersuchung ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff und Stickstoff.

Leitender Gesichtspunkt bei dieser gemeinschaftlich mit K. Mayrhofer ausgeführten Untersuchung war die Annahme, daß Einzelatome des Metalls bzw. Teilchen aus wenigen Atomen den katalytisch aktiven Zustand verkörpern.

Zunächst prüften wir, ob freie Eisenatome, erzeugt durch Verdampfung von Eisendrähten mit definierter Gesehwindigkeit, im Gasraum sich mit Stickstoffmolekülen vereinigen[1]). Das Resultat dieser Versuche war ein völlig negatives: trotz der beträchtlichen, gaskinetisch errechneten Zahl von Zweierstößen zwischen Fe-Atomen und N_2-Molekeln im Gasraum ließ sich keine Aufzehrung des Stickstoffs beobachten[2]).

Durch Häufung der Versuche zusammen mit Steigerung der Meßgenauigkeit gelang es uns in der Folge, schwache, von Versuch zu Versuch wechselnde Druckabnahme-Effekte bei analogen Experimenten mit Wasserstoff und Eisen zu beobachten, denen nun systematisch nachgegangen wurde. Dabei stellte sich heraus, daß Kühlung der mit den auftreffenden Eisenatomen sich bedeckenden Gefäßwände jene Effekte erheblich verstärkte und besser reproduzierbar gestaltete[1]).

Das Hauptergebnis dieser Untersuchung ist folgendes: Auf gekühlten Flächen aus dem Gasraum sich abscheidende Eisenatome vermögen Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis $1\,H_2 : 1\,Fe$ zu binden. Am klarsten tritt dies zutage, wenn mittels gleichzeitiger Kondensation einer zweiten Substanz auf der Auffangfläche das Zusammentreten der Eisenatome zu größeren Teilchen bzw. zu einer zusammenhängenden Schicht verhindert wird. Bei tiefen Temperaturen der Auffangfläche (— 190 bis — 150°) kann als derartige „Störsubstanz" festfrierender Wasserdampf verwendet werden, bei höheren Temperaturen läßt sich dieselbe Wirkung durch gleichzeitige Kondensation der Metallatome zusammen mit NaCl-Dampf erzielen.

Die Geschwindigkeit der H_2-Aufnahme durch Fe-Atome, die derart vor Sammelkristallisation bewahrt werden, ist im Bereich von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm unabhängig vom Wasserstoffdruck und nur abhängig von der Zahl der pro Zeiteinheit auf die Wand gelangenden Eisenatome. In Abwesenheit der Störsubstanz (Eis bzw. NaCl) tritt eine, mit wachsender Temperatur der Auffangfläche zunehmende Bildung mehratomiger Eisenteilchen ein; aus dem Minderbetrag des dabei aufgenommenen Wasserstoffs gegenüber dem, für das Verhältnis $\frac{Fe}{H_2} = 1$ errechneten lassen sich Rückschlüsse auf die durchschnittliche Größe dieser Teilchen ziehen. Auch bei Erwärmung schon gebildeter wasserstoffhaltiger Eisenschichten tritt Teilchenwachstum ein, was sich an irreversibler Wasserstoffabgabe kenntlich macht; in den Eisen-Kochsalzschichten scheint jedoch die feine Verteilung des Metalls relativ beständig zu sein.

Neu hinzugekommen zu diesen Resultaten ist die Feststellung, daß die, unsrer Vermutung nach dem Zustand der „aktiven Stellen" normaler Katalysatoren entsprechenden, durch Störsubstanzen in höchst feiner Verteilung stabilisierten Eisenschichten auch elementaren Stickstoff zu binden vermögen. Über die stöchiometrischen Verhältnisse bei diesem Vorgang können wir noch nichts abschließendes sagen, desgleichen auch noch nichts über die Mindesttemperaturen, bei denen dieser Effekt einsetzt; jedenfalls scheint aber bereits bei relativ tiefen Temperaturen die Bindung des Stickstoffs durch eine, aus dem Gasraum sich abscheidende Eisen-Kochsalzschicht vor sich zu gehen.

---

[1]) Analoge Versuche von J. Langmuir mit Wolfram, das als massives Metall elementaren Stickstoff nicht bindet, ergeben glatte Vereinigung der Wolfram-Atome mit dem Gas im Reaktionsraum (Ztschr. anorgan. Chem. 85, 261 (1914)), ein Resultat, das wir bei Nachprüfung voll bestätigen konnten.

[2]) Vgl. A. Mittasch und W. Frankenburger, Ztschr. physikal. Chem. Haber-Band (A), 386 (1928).

[1]) Im Original der, an Prof. H. S. Taylor gesandten Abhandlung folgt nun eine nähere Beschreibung der Versuche zur Wasserstoffbindung an atomar verteiltem Eisen, die sich im wesentlichen mit dem Inhalt der Veröffentlichung von W. Frankenburger und K. Mayrhofer im Band 35 dieser Zeitschrift, Seite 590 (1929) deckt.

Digitized by Google

Die Versuche werden zwecks Klärung dieser Fragen fortgesetzt. Durch weitere Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit „aktiver Stellen in Reinkultur" soll noch mehr Material über die Zwischenstoffe des katalytischen Geschehens der Ammoniaksynthese gesammelt werden. Es liegt nahe, Zusammenhänge zwischen der so festgestellten Wirkung der „Störsubstanzen" und derjenigen der Aktivatoren der Eisenkontakte (wie Al_2O_3) zu vermuten; mindestens ein Teil der Aktivatorwirkung dürfte auf Effekte, analog zu denen der „Störsubstanzen", d. h. auf Stabilisierung „aktiver Stellen" sich gründen.

Wir hoffen, durch diese Untersuchungen die bisher noch vorhandene Lücke im Verständnis des katalytischen Geschehens bei der NH_3-Synthese an Eisenkontakten auszufüllen, die dadurch entstanden ist, daß die spurenhafte Bindung des Stickstoffs an den spärlich vorhandenen aktiven Stellen der normalen Eisenkatalysatoren sich bisher dem experimentellen Nachweis entzogen und zu der Auffassung geführt hat, daß Eisen elementaren Stickstoff überhaupt nicht zu binden vermag.

2. Versuche über die katalytische NH_3-Zersetzung an Wolfram bei relativ tiefen Temperaturen; die Isolierung dabei auftretender Zwischenverbindungen.

(Gemeinsam mit Dr. *Schwamberger* und Dr. *Hodler*.)

Als Kontaktsubstanz für diese Untersuchungen wählten wir Wolfram, da nach Hinshelwood und Burk ein den Zersetzungsprozeß hemmender, die Analyse des Reaktionsverlaufs komplizierender Einfluß von Wasserstoff und Stickstoff bei diesem Katalysator ausbleiben bzw. stark zurücktreten soll.

Das Metall wird in fein gepulverter Form (mittlerer Teilchendurchmesser 1,2 bis 1,9 μ) verwendet, da es sich in dieser oberflächenreichen Beschaffenheit für die gleichfalls ausgeführten Adsorptionsmessungen mit Ammoniak am besten eignet.

Durch sorgfältige Vorbehandlung mit reinstem H_2 bei 750° wird dieses Wolframpulver von der stets spurenweise vorhandenen Oxydschicht befreit und so lange mit Ammoniak behandelt, bis unter gegebenen Bedingungen die Zersetzungsgeschwindigkeiten gut reproduzierbar werden. Angewendet wurde zunächst eine statische Untersuchungsmethode. In einem abgeschlossenen System wird das Metallpulver bei Temperaturen zwischen 250 und 750° C mit NH_3 in Berührung gebracht und der Zersetzungsvorgang sowohl durch Beobachtung der Änderungen des Gesamtdruckes als auch der Zusammensetzung der Gasphase (NH_3, N_2, H_2) verfolgt. Die Versuche erwiesen eindeutig, daß der Abbau des Ammoniakmoleküls an Wolfram über eine Zwischenverbindung gemäß der Gleichung $W_x + NH_3 = W_x(NH) + H_2$, also über ein Wolfram-Imid und weiterhin dann über die Nitridstufe führt. Hierbei tritt im Temperaturgebiet von 250 bis 360° C noch keine meßbare Zersetzung des Körpers $W_x(NH)$ in weitere Abbauprodukte auf, d. h. in diesem Temperaturintervall ist die Imidbildung der praktisch allein sich vollziehende Vorgang.

Dies läßt sich an folgenden Merkmalen nachweisen: Bei Umsetzung des Ammoniaks mit dem Metall ändert sich in dem genannten Temperaturgebiet der Gesamtdruck des Gases überhaupt nicht; dies entspricht dem Umstand, daß bei der Imidbildung pro Molekül NH_3 je ein Molekül H_2 entsteht. Dementsprechend tritt als Zersetzungsprodukt auch nur Wasserstoff, kein Stickstoff auf. Ferner erhält man als Produkt der thermischen Zersetzung der gebildeten Wolframverbindung bei 950° im Vakuum ein Gemisch von 50% N_2 und 50% H_2, entsprechend der Gleichung: $2\,W_x(NH) = 2x\,W + N_2 + H_2$. Die derart nachgewiesene Imidbildung spielt, sich je nach der mit Herstellung und Vorbehandlung des Wolframpulvers variierenden Aktivität des Metalls, an dessen ganzer Oberfläche oder nur an einem Bruchteil derselben mit noch meßbaren Geschwindigkeiten ab. So waren bei einem der untersuchten Pulver etwa 80% seiner aus Teilchengrößebestimmungen errechneten Gesamtoberfläche für die Imidbildung „aktiv", während bei einem anderen, gröber gekörnten Präparat nur 15 bis 20% der Oberfläche mit Ammoniak in Reaktion traten. In keinem Falle wurde eine Imidbildung beobachtet, die über den Umsatz hinausging, wie er einer monomolekularen Bedeckung der berechneten Metalloberfläche mit NH-Resten entspricht.

Wir haben hier also einen chemisch durchsichtigen Teilprozeß der katalytischen NH_3-Zersetzung an metallischem Wolfram gefaßt. Zurzeit sind wir damit beschäftigt, die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit dieses Stufenprozesses zu bestimmen. Sowohl der jähe Geschwindigkeitsabfall, den die Reaktion bei konstanter Temperatur mit ihrem Fortschreiten auf der Metalloberfläche aufweist, als auch der Gang ihres Temperaturkoeffizienten für die nacheinander reagierenden Oberflächenpartien lassen auf eine mit der Herstellungsart des Wolframpulvers wechselnde Heterogenität seiner Oberfläche schließen. Es erscheint uns möglich, auf diesem Wege die „Verteilung" der aktiven Stellen an der Oberfläche der Einzelpräparate nach Zahl und Grad ihrer Aktivität quantitativ zu erfassen und damit einen für den Ablauf des katalytischen Zersetzungsvorganges maßgebenden Faktor zu ermitteln. Im Anschluß an das Studium der Imidbildung sollen Messungen der Imidzersetzung vorgenommen werden, so daß mittels Kombination dieser beiden Stufenprozesse der Verlauf der katalytischen Bruttoreaktion gedeutet zu werden vermag.

(Eingegangen 17. Oktober 1929.)

Digitized by Google

Sammelreferate.

FERMENTPROBLEM UND OXYDATION IN DER LEBENDIGEN SUBSTANZ.

Von *Otto Warburg* und *Erwin Negelein*, Berlin-Dahlem.

Im Jahre 1820 fand Edmund Davy, daß Alkohol bei Berührung mit Platinschwarz durch molekularen Sauerstoff zu Essigsäure oxydiert wird. Dieser Versuch erregte großes Aufsehen. Alkohol, sonst gegen molekularen Sauerstoff beständig, verbrannte hier bei niedriger Temperatur wie in lebenden Essigbakterien. Berzelius schrieb unter dem Eindruck von Davys Versuch: „Die Gärungen beruhen möglicherweise auf Kräften ähnlich denjenigen, die Platinschwarz ausübt.“ Für Schönbein war die Wasserstoffperoxydspaltung das „Urbild aller Gärungen“, Bredig nannte die feinverteilten Platinmetalle „Anorganische Fermente“.

Mit der Entwicklung der organischen Chemie verlor Davys Versuch an Interesse. Die Ähnlichkeit zwischen Platinwirkung und Fermentwirkung nahm man nicht mehr allzu ernst. Platin war anorganisch, die Fermente aber gehörten der organischen Chemie.

I. Neuere Entwicklung.

Die neuere Entwicklung des Fermentproblems beginnt mit einem Zufall. Bei Versuchen über die Atmung des Seeigeleis sollte die Kohlensäure durch Austreiben mit Weinsäure bestimmt werden. Dabei zeigte sich, daß die Weinsäure, wenn sie in Berührung mit der Zellsubstanz kam, durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wurde. Die Zellsubstanz enthielt also einen Katalysator, der die sonst beständige Weinsäure verbrannte. Dieser Katalysator war kochbeständig, er war sogar glühbeständig, und er war nichts anderes als Eisen, das in Spuren in der Substanz des Seeigeleis vorkommt.

So wurde die Aufmerksamkeit auf das Eisen gelenkt und untersucht, ob auch die physiologische Oxydation in der Eisubstanz irgend einen Zusammenhang mit dem Eisen erkennen ließ. Das Ergebnis war, daß Eisenspuren, der Eisubstanz zugesetzt, die Oxydation beschleunigten. Hierbei wirkten gerade solche Eisenmengen, wie sie normalerweise in der Eisubstanz vorkamen, und unter gewissen Bedingungen war die Oxydationsgeschwindigkeit sogar proportional dem Eisengehalt.

Viele günstige Umstände kamen bei diesen Versuchen zusammen. Freie Eisensalze wirken nicht wesentlich oxydationskatalytisch, sondern nur Eisen in bestimmten komplexen Bindungen ist wirksam. Ein solcher Komplexbildner war gerade die Weinsäure, und solche Komplexbildner sind in der Substanz des Seeigeleis, aber durchaus nicht in allen Zellen, im Überschuß vorhanden. In den gewöhnlichen Versuchsobjekten der Physiologie ist das Eisen, nicht der Komplexbildner, im Überschuß, und mit solchen Zellen gehen die beschriebenen Versuche nicht.

Immer aber kann man die Wirkung des Eisens auf die Zellsubstanz zeigen, wenn man Zellen in eisenarmen Lösungen züchtet. Ist das Eisen aus den Lösungen verbraucht, so hört das Wachstum auf. Setzt man Eisen zu, so geht das Wachstum weiter. Aus methodischen Gründen sind autotrophe Zellen, wie Chlorella, für solche Versuche besonders geeignet. Wir wissen, daß sie zu vieldeutig sind, um einen Zusammenhang zwischen Fermentwirkung und Eisen zu beweisen. Trotzdem gehören sie an die Spitze aller Betrachtungen über die biologische Bedeutung des Eisens.

II. Häminkohle-Modell.

Die Folge der Seeigelei-Versuche war, daß man sich bemühte, die Erscheinungen der Atmung mit Hilfe von Eisen künstlich zu erzeugen, also Atmungsmodelle mit Eisen als Katalysator aufzubauen. Von einem Atmungsmodell muß man verlangen, daß es physiologische Brennstoffe unter physiologischen Temperatur- und Milieubedingungen oxydiert, vor allem aber — wogegen viel gesündigt worden ist — daß das Oxydationsmittel molekularer Sauerstoff ist. Mit aktiviertem Sauerstoff als Oxydationsmittel — Wasserstoffperoxyd, Ozon, Chinon — macht man es dem Katalysator unerlaubt leicht, indem man dasjenige fertig zusetzt, was der Katalysator erst erzeugen soll.

Glüht man Hämin, die Farbstoffkomponente des roten Blutfarbstoffs, unter Luftabschluß, so entsteht eine stickstoff- und eisenhaltige Kohle, in der das Eisen an Stickstoff gebunden ist. Dieses Eisen wirkt auf physiologische Brennstoffe oxydationskatalytisch. Fügt man Häminkohle zu wäßrigen Lösungen von Aminosäuren und schüttelt mit molekularem Sauerstoff bei Körpertemperatur, so wird Sauerstoff absorbiert und auf die Aminosäuren übertragen. Aus Leucin entsteht hierbei Ammoniak, Kohlensäure und Valeraldehyd, aus Cystin Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelsäure neben noch unbekannten Produkten unvollständiger Verbrennung. Wir haben also hier eine Reaktion, bei der wie bei der Eiweißverbrennung in lebenden Zellen Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelsäure als Endprodukte erscheinen.

Die Verbrennung der Aminosäuren an Häminkohle wird durch Narkotika gehemmt, weil — wie man durch Adsorptionsmessungen zeigen kann —, die Narkotika die Aminosäuren von der Kohle verdrängen. Da die Narkotika ihrerseits an der Kohleoberfläche beständig sind, so hört mit der Verdrängung der Aminosäuren jede Sauerstoffabsorption auf. In dieser Beziehung verhält sich das Modell ganz wie die lebendige Substanz. Es hat dazu gedient, die Erscheinung der Narkose

Digitized by Google

auf ein einfaches physikalisches Phänomen, die Verdrängung von Oberflächen, zurückzuführen.

Häminkohle besitzt noch eine zweite für die lebendige Substanz charakteristische Eigenschaft. Durch Spuren von Blausäure wird sie inaktiviert. Anders als in der Narkose liegt hier eine spezifische chemische Reaktion zugrunde. Blausäure bildet mit dem an Stickstoff gebundenen Eisen der Häminkohle eine dissoziierende chemische Verbindung. Sie wirkt in Spuren, weil das katalytisch wirksame Eisen in der Kohle nur in Spuren enthalten ist. So hat das Modell dazu gedient, eine zweite fundamentale Eigenschaft der lebendigen Substanz, in diesem Fall chemisch, zu erklären.

III. Platin- und Eisenkatalysen.

Davys Modell ist das erste Atmungsmodell, das Häminkohle-Modell ist das zweite Atmungsmodell der Wissenschaft. Das zweite Modell ist dem ersten dadurch überlegen, daß in ihm das zellfremde Platin ersetzt ist durch ein in allen Zellen vorkommendes lebenswichtiges Metall. Beiden Modellen gemeinsam ist das Schwermetall, das die Fähigkeit hat, wechselnde Valenz anzunehmen. Auf dem Valenzwechsel von komplex gebundenen Schwermetallatomen beruht nach unsrer heutigen Auffassung die Wirkung der wichtigsten Fermente. Die Analogie zwischen Platinwirkung und Fermentwirkung, die Berzelius sah, war keine formale Analogie, sondern tief begründet in der stofflichen Natur der in beiden Fällen wirksamen Prinzipien.

Davys Modell traf die wissenschaftliche Stimmung seiner Zeit. Das Häminkohle-Modell war dem Zeitgeist entgegengesetzt. Fast alle führenden Fermentforscher traten gegen das Modell auf und wollten in ihm nur zufällige und formale Übereinstimmungen mit der Fermentwirkung sehen. Die jüngere Generation aber glaubte, daß wenn die Erscheinungen übereinstimmen, auch die Stoffe übereinstimmen und konzentrierte ihr ganzes Interesse auf das Eisen.

Viele physiologisch wichtige Eisenkatalysen wurden dabei entdeckt. Es wurde entdeckt, daß Cystein — der einzige scheinbar autoxydable Zellbestandteil — in Wirklichkeit nicht autoxydabel ist, sondern sich nur oxydiert, wenn Schwermetalle zugegen sind. Die SH-Gruppe des Cysteins bindet Eisen, Kupfer und Mangan komplex, der Valenzwechsel dieser komplex gebundenen Schwermetalle ist es, durch den bei der scheinbaren Autoxydation des Cysteins der molekulare Sauerstoff übertragen wird. So fiel eine Hauptposition der rein organischen Fermenttheorie. Enttäuscht zog sie sich von der Wirklichkeit zurück und versank in molekulartheoretische Betrachtungen, ob es der Sauerstoff oder der Wasserstoff sei, der bei der Atmung in der lebendigen Substanz aktiviert werde. Die Antwort auf diese Frage müssen wir einer späteren Zeit überlassen. Die Frage von heute ist die chemische Natur der biologischen Katalysatoren. Erst wenn diese Frage gelöst ist, kann sich die Wissenschaft mit dem Mechanismus beschäftigen, der der katalytischen Wirkung der lebendigen Substanz zugrunde liegt.

Es ist bemerkenswert, daß in derselben Zeit, in der die Biologie in ihrem Fermentmodell das Platin durch das Eisen ersetzte, die angewandte katalytische Chemie von den Platinmetallen zu den Eisenmetallen überging. Die katalytischen Verfahren der anorganischen Chemie, die früher Platinkatalysen waren, sind heute vorwiegend Eisenkatalysen. „Will man", sagt Mittasch, „die Elemente in bezug auf ihren katalytischen Wert vergleichen, so wird man, wenn man die anorganische Großindustrie im Auge hat, den Metallen der Eisengruppe, insbesondere dem Eisen selbst, den Preis zuerkennen."

IV. Hemmung der Atmung durch Kohlenoxyd.

Es gibt drei spezifische Schwermetallreagenzien, die die Atmung der lebendigen Substanz spezifisch und reversibel hemmen: Blausäure, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. Am längsten bekannt ist die Wirkung der Blausäure, am wichtigsten ist die erst vor kurzem entdeckte Wirkung des Kohlenoxyds, auf die wir uns hier beschränken wollen.

Kohlenoxyd verhält sich gegen schwermetallfreie organische Substanzen wie ein indifferentes Gas, wird aber von vielen einfachen und komplexen Schwermetallsalzen reversibel gebunden. Der Analytiker benutzt Schwermetallsalze in der Gasanalyse zur Absorption des Kohlenoxyds. Der Biologe kennt Kohlenoxyd als das Gas, das den Sauerstoff von dem Eisen des Hämoglobins verdrängt.

Schon Claude Bernard, der Entdecker des Kohlenoxyd-Hämoglobins, hat sich die Frage vorgelegt, ob Kohlenoxyd im Körper nur mit dem Hämoglobin reagiere und nicht außerdem noch mit den Körperzellen. Er fand keine Wirkung auf die Zellen, und seitdem galt Kohlenoxyd als der Prototyp des reinen Blutgifts. Ein schöner späterer Versuch von John Haldane schien diese Auffassung zu bestätigen. Haldane setzte der Luft, in der Mäuse atmeten, so viel Kohlenoxyd zu, daß der gesamte Hämoglobinsauerstoff durch Kohlenoxyd verdrängt wurde. Dann starben die Mäuse an Erstickung. Wurde aber der Sauerstoffdruck in der Atmungsluft von $^1/_5$ Atmosphären auf 2 Atmosphären erhöht, so starben die Mäuse nicht, obwohl auch in dem höheren Sauerstoffdruck der ganze Hämoglobinsauerstoff durch Kohlenoxyd verdrängt war. Bei dem höheren Sauerstoffdruck enthielt das Blutplasma genug gelösten Sauerstoff, um die Körperzellen mit Sauerstoff zu versorgen. So schien es endgültig bewiesen, daß es ausschließlich der Transport des Sauerstoffs ist, den das Kohlenoxyd unterbindet.

Alles dies ist richtig, und doch hemmt Kohlenoxyd die Zellatmung. Nur darf man an die Frage

Digitized by Google

nicht mit der vorgefaßten Meinung herangehen, daß derselbe niedrige Kohlenoxyddruck, der den Sauerstoff aus dem Hämoglobin austreibt, auch die Atmung der Zellen hemmen muß. Um den Sauerstoff aus Hämoglobin auszutreiben, genügt es, der Atmungsluft einige $^1/_{10}$ Prozente Kohlenoxyd zuzusetzen. Um aber die Atmung der Zellen zu hemmen, braucht man Kohlenoxyddrucke von der Größenordnung einer Atmosphäre. So kommt es, daß Claude Bernard, der von seinen Hämoglobinversuchen her an die niedrigen Kohlenoxyddrucke gewöhnt war, die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Zellatmung übersah.

Wichtig für den Mechanismus der Atmungshemmung durch Kohlenoxyd ist es, daß die Kohlenoxydwirkung nicht nur von dem Kohlenoxyddruck abhängt, sondern auch von dem gleichzeitig herrschenden Sauerstoffdruck. Je niedriger der Sauerstoffdruck, um so größer ist bei gleichem Kohlenoxyddruck die Hemmung der Atmung.

Das Gesetz für die Verteilung des Hämoglobins zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd ist wohlbekannt und lautet

$$\frac{c_{HbO_2}}{c_{HbCO}} \cdot \frac{p_{CO}}{p_{O_2}} = \text{konstant.}$$

Nach dem gleichen Gesetz verteilt sich das Atmungsferment zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff, wie man durch Atmungsmessungen bei variierten Kohlenoxyd- und Sauerstoffdrucken zeigen kann

$$\frac{c_{FeO_2}}{c_{FeCO}} \cdot \frac{p_{CO}}{p_{O_2}} = \text{konstant,}$$

wo c_{FeO_2} und c_{FeCO} die Konzentrationen des mit Sauerstoff oder Kohlenoxyd verbundenen Ferments bedeuten.

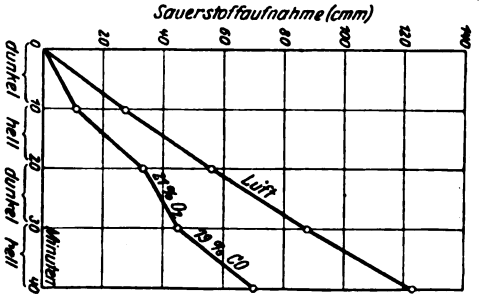


Fig. 1.
Aus „Biochem. Ztsch." Bd. 193, S. 349.
Verlag Julius Springer, Berlin.

Wenn Kohlenoxyd die Zellatmung antikatalytisch hemmt, so muß es sich mit dem Katalysator der Atmung verbinden. Da die Atmungshemmung durch Kohlenoxyd reversibel ist, so muß auch die Kohlenoxyd-Katalysatorverbindung reversibel sein, was nach unseren chemischen Kenntnissen nur möglich ist, wenn es ein Schwermetall ist, das mit dem Kohlenoxyd reagiert. Um dieses Schwermetall konkurrieren in Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen das Kohlenoxyd und der Atmungs-Sauerstoff. Wie Kohlenoxyd den Sauerstoff von dem Eisen des Hämoglobins verdrängt, so verdrängt Kohlenoxyd den Atmungs-Sauerstoff von dem Metall des Atmungsferments und macht dadurch das Metall des Ferments unfähig zur Sauerstoffübertragung. Dies ist der chemisch klare, aus dem Verteilungsgesetz folgende Mechanismus der Kohlenoxydhemmung der Atmung.

V. Wirkung des Lichts auf die Kohlenoxydhemmung der Atmung.

Die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Atmung ist wichtig wegen einer merkwürdigen Eigenschaft der Kohlenoxyd-Eisenverbindungen.

Im Jahre 1891 fanden Mond und Langer, daß Eisenpentacarbonyl im Licht Kohlenoxyd abspaltet. Wenige Jahre nach Mond und Langer, 1897, entdeckte John Haldane, daß Kohlenoxyd-Hämoglobin bei Belichtung in Kohlenoxyd und Hämoglobin dissoziiert. Einen dritten Fall — die photochemische Dissoziation des Kohlenoxyd-Pyridin-Hämochromogens — hat kürzlich H. A. Krebs beschrieben. Einen vierten Fall fand W. Cremer in der photochemischen Dissoziation des Kohlenoxyd-Ferro-Cysteins, das ist die Kohlenoxydverbindung, die sich bildet, wenn man Kohlenoxyd in eine eisenhaltige Cysteinlösung einleitet. Auch Dewar hat sich mit der photochemischen Dissoziation der Kohlenoxyd-Eisenverbindungen beschäftigt und hat festgestellt, daß Nickelcarbonyl im Gegensatz zu Eisenpentacarbonyl nicht lichtempfindlich ist. Allgemein hat sich gezeigt, daß diese merkwürdige photochemische Reaktion spezifisch für die Eisenverbindungen des Kohlenoxyds ist. Alle anderen bisher geprüften Kohlenoxyd-Schwermetallverbindungen waren am Licht beständig.

Man denke sich nunmehr die komplexen Eisenverbindungen, von denen hier die Rede war, als Katalysatoren benutzt bei irgendwelchen Übertragungen von Sauerstoff. Solche Katalysen werden im Dunkeln durch Kohlenoxyd gehemmt, weil das Eisen durch Kohlenoxyd blockiert wird, im Licht aber verschwindet die Hemmung der Katalyse, weil im Licht das Kohlenoxyd von dem Katalysator abgespalten wird.

Die Versuche sind mit Eisen-Porphyrin oder Eisen-Cystein als Katalysatoren von Dr. Krebs und Dr. Cremer ausgeführt worden. In Fig. 1 ist der Eisen-Porphyrin-Versuch graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zeit, auf der Ordinatenachse der durch den Katalysator übertragene Sauerstoff aufgetragen. Die Neigung der Kurven ist ein Maß für die Oxydationsgeschwindigkeit. In Abständen von 10 zu 10 Minuten wurde belichtet und man sieht aus der unteren Kurve, wie die Oxydationsgeschwindigkeit jedesmal beim Belichten steigt, beim Verdunkeln wieder absinkt. Diesen Einfluß des Lichts auf die Katalyse findet man nur in Kohlenoxyd, in Luft (obere Kurve der Fig. 1)

Digitized by Google

ist die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von der Belichtung.

Ganz wie in diesen einfachen Modellen verhält sich nun auch die Oxydationsgeschwindigkeit in atmenden lebenden Zellen.

Belichtet man lebende Zellen, deren Atmung durch Kohlenoxyd im Dunkeln gehemmt ist, so verschwindet die Atmungshemmung und tritt wieder auf, wenn man verdunkelt. In Fig. 2 ist ein derartiger Versuch graphisch dargestellt, bei dem in Abständen von 20 Minuten belichtet und verdunkelt wurde. Als Lichtquelle diente eine kleine elektrische Lampe, die im Thermostat unter dem Atmungstrog angebracht war. Wie man aus der unteren Kurve ersieht, erleidet die Atmungskurve jedesmal beim Belichten und Verdunkeln einen Knick, die Atmung steigt beim Belichten und sinkt beim Verdunkeln. Die obere Kurve stellt die Atmung in einem kohlenoxydfreien Gasgemisch dar, und hier haben wir keinen Einfluß des Lichts.

Aus diesem Versuch folgt, daß das katalytisch wirksame Schwermetall des Atmungsferments Eisen ist, denn nur die Kohlenoxydverbindungen des Eisens dissoziieren im Licht.

Die Wirkung des Kohlenoxyds auf die Zellatmung ist in Versuchen mit Hefezellen entdeckt worden. Später wurden, wie die Hefe, untersucht: Bakterien, Pflanzensamen, Leber, Chorion, Netzhaut, Embryonen von Huhn und Ratte, Tumoren von Ratten, Blutleukocyten, Blutplättchen. Alle diese verschiedenartigen Zellen verhalten sich im Prinzip gegen Kohlenoxyd gleich. Ihr Atmungsferment bindet Kohlenoxyd reversibel, es verteilt sich zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff nach Maßgabe der Partialdrucke und ist in seiner Bindung an Kohlenoxyd lichtempfindlich, ein Beweis, daß es in allen diesen verschiedenartigen Zellen eine Eisenverbindung ist, die den Sauerstoff in der Atmung aufnimmt und überträgt.

VI. Komplexe Eisenverbindungen in Zellen.

Es ist wohlbekannt, daß in Zellen komplexe Eisenverbindungen vorkommen. Wie F. G. Hopkins entdeckte, enthalten fast alle Zellen Cystein, das sich mit Eisensalzen zu dem komplexen Eisencystein vereinigt. Wie MacMunn entdeckte und Keilin bestätigte, enthalten fast alle Zellen Eisen-Porphyrine, das Histohämatin MacMunns, das identisch ist mit Keilins Cytochrom. Hans Fischer gelang es vor kurzem, kristallisiertes Hämin aus Hefezellen zu isolieren.

Eisencystein reagiert, wie W. Cremer entdeckte, mit Kohlenoxyd und die hierbei entstehende Kohlenoxydverbindung ist lichtempfindlich. Aber die Affinität des Eisencysteins zu Kohlenoxyd und die Lichtempfindlichkeit der Kohlenoxydverbindung sind so verschieden von den entsprechenden Eigenschaften des Ferments, daß eine Verwandschaft zwischen Eisencystein und Ferment wenig wahrscheinlich erscheint. — MacMunns Histohämatin reagiert weder mit Kohlenoxyd noch mit Sauerstoff und kann folglich nicht das Ferment sein. Es kommt hinzu, daß Histohämatin in so großen Mengen in Zellen enthalten ist, daß man es mit dem Spektroskop sehen kann — der Weg, auf dem es entdeckt wurde. Aber die Konzentration des Ferments in den Zellen ist fast unendlich klein. Man kann berechnen, daß 100 Millionen Gramm Hefe nur etwa 1 g Fermenteisen enthalten.

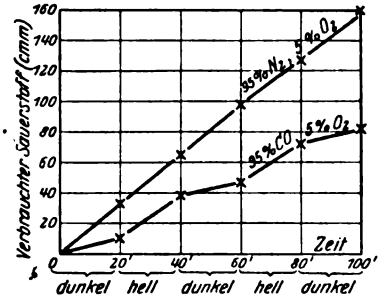


Fig. 2.
Wirkung des Kohlenoxyds auf die Atmung lebender Zellen (dunkel und hell).
Aus „Biochem. Ztschr." Bd. 177, S. 477.
Verlag Julius Springer, Berlin.

Man erkennt aus dieser Zahl, daß wenig Hoffnung besteht, das Ferment mit den Methoden der analytischen Chemie aus den Zellen zu isolieren. Selbst Einrichtungen, um so große Mengen an Zellen zu verarbeiten, würden zu keinem Ergebnis führen. Denn das Ferment ist unbeständig und geht bei der Abtrennung von der Zellsubstanz schnell zugrunde.

Es sind also die alten Schwierigkeiten der Fermentchemie, die auch hier den Weg zu versperren scheinen: die Unbeständigkeit der Fermente und ihre fast unendlich kleine Konzentration. Nur eine Methode, die unabhängig von der Masse der Fermente ist und die auf die Trennung der Fermente von der lebendigen Substanz verzichtet, kann diese Schwierigkeiten überwinden.

VII. Methode zur Bestimmung des relativen Absorptionsspektrums des Ferments.

Eine solche Methode ist folgende: Man denke sich Zellen, deren Atmung durch Kohlenoxyd gehemmt ist, bestrahlt. Dann steigt, wie wir schon wissen, die Atmung, weil die Kohlenoxydverbindung des Ferments dissoziiert. Nach dem Energieprinzip kann dies nur sein, wenn die Kohlenoxydverbindung des Ferments das Licht, das sie spaltet, absorbiert.

Die Lichtquelle bei den geschilderten Versuchen war eine elektrische Metallfadenlampe, das Licht also ein Gemisch aller von dem Metallfaden ausgestrahlten Wellenlängen. Wir ersetzen nunmehr die Metallfadenlampe durch Lichtquellen, die Linien ausstrahlen, isolieren die Linien und bestrahlen die Zellen monochromatisch. Die Wirkung

Digitized by Google

von 16 verschiedenen Spektrallinien ist bisher untersucht worden in einem Gebiet, das von der ultravioletten Linie 254 $\mu\mu$ bis zu der roten Linie 660 $\mu\mu$ reicht.

Jede der 16 Linien war in dem Atmungsversuch wirksam, jede der 16 Linien wird also von der Kohlenoxydverbindung des Ferments absorbiert. Doch waren die photochemischen Wirkungen nicht gleich, sondern — bei gleicher Intensität der Linien — in hohem Maße abhängig von der Wellenlänge. Beispielsweise wirkte die blaue Quecksilberlinie 436 $\mu\mu$ 9 mal stärker als die ultraviolette Linie 254 $\mu\mu$, 25 mal stärker als die blaugrüne Linie 492 $\mu\mu$ und 300 mal stärker als die rote Linie 660 $\mu\mu$. Es liegt nahe, diese verschiedene Wirkung im wesentlichen durch selektive Absorption zu erklären.

Eine allgemeine Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Wirkung des Lichts und Absorption des Lichts sei hier eingeschaltet. Aus der Lichtquantentheorie folgt nach Einstein für die photochemische Spaltung, daß die Zahl der gespaltenen Moleküle gleich ist der Zahl der absorbierten Lichtquanten. Für Gasreaktionen ist dieses einfache Gesetz von Emil Warburg vielfach bestätigt worden, in wäßrigen Lösungen jedoch gilt es oft nicht. Für wäßrige Lösungen liegt es heute so, daß der Zusammenhang zwischen Wirkung des Lichts und Absorption des Lichts in jedem neuen Fall besonders bestimmt werden muß.

Dies geschah für Kohlenoxyd-Pyridin-Hämochromogen und Kohlenoxyd-Ferro-Cystein. Wäßrige Lösungen beider Kohlenoxydverbindungen wurden monochromatisch bestrahlt, die absorbierten Lichtenergien und die abgespaltenen Kohlenoxydmengen wurden gemessen. Das Ergebnis war, daß für die photochemische Spaltung der Kohlenoxyd-Eisenverbindungen das Einsteinsche Gesetz mit großer Genauigkeit gilt. In dem ganzen geprüften Spektralbereich spaltete ein Lichtquantum eine Eisencarbonylgruppe, so daß also beispielsweise die photochemische Spaltungsgleichung für Kohlenoxyd-Hämochromogen lautet

$$FeCO + 1\,h\nu = Fe + CO,$$

d. h. ein absorbiertes Lichtquantum spaltet, unabhängig von der Frequenz des Lichts, ein Molekül Kohlenoxyd ab.

Ist so der quantitative Zusammenhang zwischen der Wirkung des Lichts und der Absorption des Lichts festgestellt, so können wir aus den Lichtwirkungen in verschiedenfarbigem Licht die Lichtabsorptionskoeffizienten der Kohlenoxydverbindung des Ferments berechnen. Die einfache Versuchsanordnung ist: man hemmt die Atmung von Zellen durch Kohlenoxyd und bestrahlt dieselbe Zellschicht mit verschiedenfarbigem Licht gemessener Intensität. Dann verhalten sich die Lichtwirkungen wie die absorbierten Quanten.

Hierbei ist es gleichgültig, ob die Zellen neben dem Ferment noch andere lichtabsorbierende Stoffe enthalten, wenn nur die Gesamtabsorption an Licht in der bestrahlten Zellsuspension immer klein bleibt. Weder stört das MacMunnsche Histohämatin noch irgendein anderer gefärbter Begleitstoff des Ferments, mag er lichtempfindlich sein oder nicht. Unabhängig von allen Begleitstoffen liefert die Methode das Spektrum derjenigen Substanz, deren photochemische Dissoziation man mißt, das ist hier einzig und allein die Kohlenoxydverbindung des Ferments.

VIII. Methode zur Bestimmung des absoluten Absorptionsspektrums.

Mit der beschriebenen Anordnung erhält man das relative Absorptionsspektrum des Ferments, d. h. die Lage der Absorptionsbanden und das Intensitätsverhältnis der Banden. Doch ist hiermit die Leistungsfähigkeit der Methode noch nicht erschöpft, vielmehr kann man sie so ausbauen, daß sie auch die absoluten Absorptionskoeffizienten liefert. Indem ich auf die mathematische Theorie verzichte, will ich das Prinzip kurz auseinandersetzen.

Man denke sich wieder Zellen, deren Atmung durch Kohlenoxyd gehemmt ist. Bestrahlen wir, so steigt die Atmung nicht sofort von dem Dunkelwert auf den Hellwert, sondern es dauert eine gewisse, wenn auch sehr kurze Zeit, bis die Kohlenoxydverbindung des Ferments durch das Licht gespalten ist. Auch ohne Rechnung sieht man ein, daß der zeitliche Anstieg der Lichtwirkung zusammenhängen muß mit der Farbtiefe des Ferments. Absorbiert das Ferment stark, so wird die Kohlenoxydverbindung schnell gespalten, die Lichtwirkung steigt schnell an und umgekehrt.

Die Zeit des Anstiegs der Lichtwirkung können wir messen. Wir können messen, wie lange es dauert, bis eine gegebene Lichtintensität etwa die Hälfte der Kohlenoxydverbindung des Ferments dissoziiert hat, und aus dieser Zeit und der wirkenden Lichtintensität können wir den absoluten Absorptionskoeffizienten des Ferments für jede Wellenlänge berechnen. Aus methodischen Gründen, weil die zu messenden Zeiten kurz sind, läßt man dabei viele Lichtwechsel in kurzen Abständen aufeinander folgen. Experimentell entspricht die Anordnung im wesentlichen der vorhin beschriebenen. Während man aber bei der Bestimmung des relativen Spektrums kontinuierlich bestrahlt, wird bei der Bestimmung des absoluten Spektrums intermittierend bestrahlt.

Bei der Bestimmung des absoluten Absorptionskoeffizienten wurde für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$ ein Wert von $3{,}6 \times 10^8 \left[\frac{cm^2}{\text{Grammatome Fe}}\right]$ gefunden. Anschaulich ausgedrückt bedeutet dies: Denken wir uns eine in bezug auf Fermenteisen $^1/_1$ normale Lösung, so schwächt eine Schichtdicke dieser

Digitized by Google

Lösung von 2 milliontel Zentimeter Licht der Wellenlänge 436 $\mu\mu$ auf die Hälfte. Das Lichtabsorptionsvermögen des Ferments ist hiernach außerordentlich groß, von derselben Größenordnung wie das Lichtabsorptionsvermögen unsrer stärksten Farbstoffe. Daß man trotzdem das Ferment in den Zellen nicht sieht, hängt mit der unendlich kleinen Konzentration des Ferments zusammen.

IX. Das absolute Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des Ferments.

In Fig. 3 ist das absolute Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des Ferments graphisch dargestellt. Eingetragen sind 15 Punkte, 7 Wellenlängen des ultravioletten und 8 Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebiets. Um über die physikalischen Hilfsmittel zu orientieren, geben wir für jede Wellenlänge an, aus welcher Lichtquelle sie isoliert wurde:

Wellenlänge $\mu\mu$	Farbe	Lichtquelle
254	ultraviolett	Quecksilberdampflampe
265	„	„
283	„	Magnesiumfunke
300	„	Quecksilberdampflampe
313	„	„
332	„	Zinkfunke
366	„	Quecksilberdampflampe
405	violett	„
427	blau	Kohlensäureaureole des Wolframfunkens
436	blau	Quecksilberdampflampe
448	himmelblau	Magnesiumfunke
492	blaugrün	Quecksilberdampflampe
546	grün	„
578	gelb	„
603	gelbrot	Kohlebogen zwischen calciumfluoridgetränkten Kohlen

Mit dem in Fig. 3 abgebildeten absoluten Spektrum des Ferments wollen wir nunmehr die Spektren derjenigen komplexen Eisenverbindungen vergleichen, die nach den vorliegenden analytisch-chemischen Arbeiten in Zellen vorkommen. Es sind dies Eisen-Cystein und Eisen-Porphyrin.

Auch diese Vergleichsspektren sind in absolutem Maß gemessen worden, jedoch nicht auf einem Umweg, wie das Fermentspektrum, sondern mit einer direkten physikalischen Methode. Als Meßinstrument diente nach einem Vorschlag von Herrn Regierungsrat Carl Müller (Physikalisch-Technische Reichsanstalt) die Photozelle von Elster und Geitel. Sie ist in dem uns interessierenden Spektralgebiet zwischen 250 und 600 $\mu\mu$ so empfindlich, daß man mit kontinuierlichen Lichtquellen, prismatischer Zerlegung und sehr engen Spalten arbeiten kann. So wurden unter Umgehung der umständlichen und ungenauen photographischen Methode die vollständigen absoluten Absorptionsspektren für aufeinanderfolgende Spektralbezirke von etwa 2 $\mu\mu$ Breite erhalten.

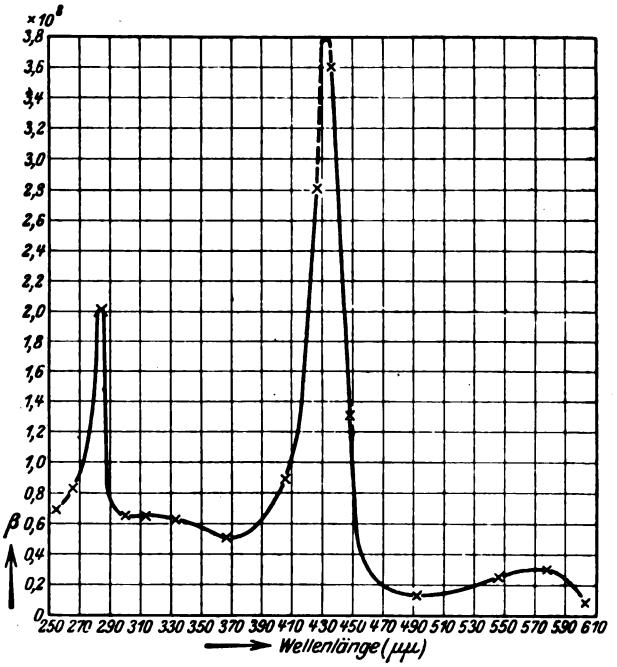


Fig. 3.
Absolutes Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung der Atmungsferments.
„Aus „Biochem. Ztschr." Bd. 214, S. 65.
Verlag Julius Springer, Berlin.

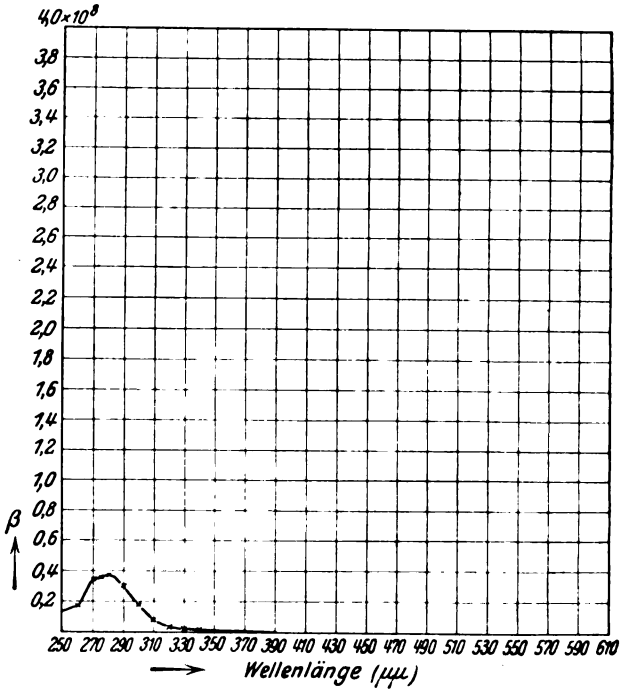


Fig. 4.

In Fig. 4 ist das absolute Absorptionsspektrum der Kohlenoxydverbindung des Eisencysteins, nach Messungen von W. Cremer, dargestellt. Die Maßstäbe sind dieselben, wie in Fig. 3. Sowohl die Lage der Banden, als auch die absolute Größe

Digitized by Google

der Absorptionskoeffizienten beweist, daß das Ferment keine Eisencysteinverbindung ist.

In Fig. 5 ist das absolute Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-Haemins dargestellt, die Maßstäbe sind wiederum dieselben, wie in den Fig. 3 und 4. Die Übereinstimmung des Kohlenoxyd-Haemin-Spektrums mit dem Kohlenoxyd-Ferment-Spektrum ist weitgehend, sowohl was die Banden, als auch was die absolute Größe der Absorptionskoeffizienten anbetrifft. Wieweit die Übereinstimmung geht, mögen einige Zahlen lehren.

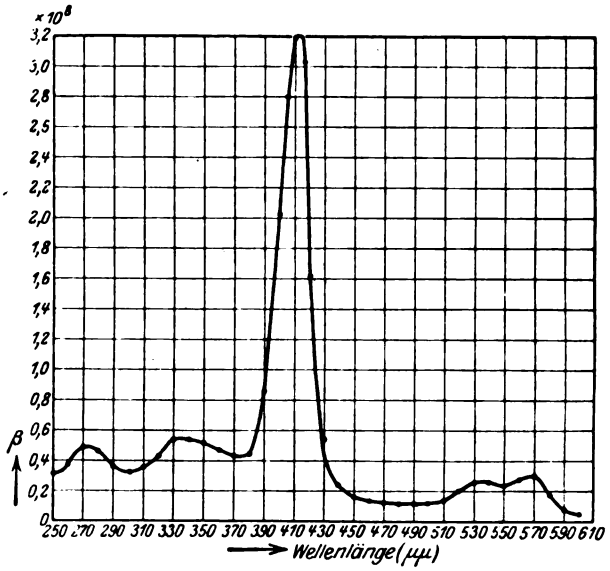


Fig. 5.
Absolutes Absorptionsspektrum des Kohlenoxyd-Proto-Haem.
Aus „Biochem. Ztschr." Bd. 214, S. 66.
Verlag Julius Springer, Berlin.

Ein Minimum der Absorption liegt in beiden Fällen um 490 $\mu\mu$. Der absolute Absorptionskoeffizient beträgt hier

für Kohlenoxyd-Haemin

$$0{,}12 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Grammatome Fe}}\right]$$

für die Kohlenoxydverbindung des Ferments

$$0{,}13 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Grammatome Fe}}\right]$$

Das Maximum der Absorption liegt in beiden Fällen im Blau. Der absolute Absorptionskoeffizient im Maximum beträgt

für Kohlenoxyd-Haemin

$$3{,}2 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Grammatome Fe}}\right]$$

für die Kohlenoxydverbindung des Ferments

$$3{,}6 \times 10^8 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Grammatome Fe}}\right]$$

Aus diesen Übereinstimmungen folgt, daß das Ferment eine Eisenporphyrin-Verbindung ist, wie es nach den Modellversuchen mit Eisenporphyrin als Katalysator (vgl. Fig. 1) nicht anders zu erwarten war. Was aber vorher nur wahrscheinlich war, ist nunmehr bewiesen.

Blickt man zurück, so sieht man, daß das Haeminkohle-Modell in mancher Hinsicht mehr gewesen ist, als ein Modell. Zwar ist in der Haeminkohle der Porphyrinkern durch die Glühhitze zerstört, aber noch vorhanden ist der Stickstoff des Porphyrins und die Bindung des Eisens an Stickstoff. Die künstliche Atmung an Haeminkohle und die natürliche Atmung sind einander deshalb so ähnlich, weil der Katalysator in beiden Fällen Eisen gebunden an Stickstoff ist.

X. Chemische Konstitution des Ferments.

Porphyrin ist ein Sammelname für Verbindungen, die aus vier Pyrrolkernen aufgebaut sind und deren Konstitution durch die analytischen und synthetischen Arbeiten von Hans Fischer vollständig aufgeklärt worden ist. Die Seitenketten der das Porphyrin aufbauenden Pyrrolkerne können verschieden, z. B. Methyl-Äthyl-Vinyl-Gruppen oder Säurereste sein. Alle diese verschiedenen Porphyrine binden Eisen komplex, und die Eisensalze reagieren, wie kürzlich insbesondere Anson und Mirsky gezeigt haben, mit den verschiedensten organischen Basen und Eiweißkörpern. So gibt es eine ganze Welt von Eisenporphyrinverbindungen, die sich unterscheiden durch die Seitenketten des Porphyrins und durch die Basen, mit denen die Eisenporphyrine verbunden sind.

Keine der bisher bekannten, analytisch oder synthetisch gewonnenen Eisenporphyrinverbindungen ist, wie die Absorptionsspektren lehren, identisch mit dem Ferment, weder Hämin, noch Hämoglobin, noch das Mac Munnsche Histohämatin. Keine dieser Eisenporphyrinverbindungen besitzt ja auch die katalytischen Eigenschaften des Ferments. Hämoglobin bindet zwar Sauerstoff, ist aber nicht imstande, den Sauerstoff zu aktivieren und ihn auf physiologische Brennstoffe zu übertragen. Histohämatin kann zwar, wie Mac Munn 1886 fand, aktivierten Sauerstoff übertragen, aber es fehlt ihm die wesentlichste Eigenschaft des Atmungsferments, die Fähigkeit, mit molekularem Sauerstoff zu reagieren. Hämin wirkt zwar katalytisch, ist aber in bezug auf seinen katalytischen Wert dem Atmungsferment weit unterlegen.

So sieht man, wo die Aufgaben der Zukunft liegen. Wissen wir heute auch, in welche Klasse von Körpern das Atmungsferment gehört, so ist doch seine genauere chemische Konstitution noch unbekannt. Es gilt jetzt, durch Vergleich der Absorptionsspektren aus der Welt der Eisenporphyrinverbindungen diejenige herauszufinden, die nicht nur dem Ferment ähnlich, sondern mit ihm identisch ist.

Digitized by Google

XV. Atmungsferment und Oxydasen.

Wir haben in diesem Referat den Ausdruck „Das Atmungsferment" gebraucht, der in Widerspruch zu stehen scheint zu der Vielheit der Oxydationsfermente, die in Extrakten von Zellen gefunden worden sind.

Zerreibt man lebende Zellen und extrahiert den Zellbrei, so geht unter geeigneten Bedingungen die ganze Atmung in die Extrakte über.

Die Extraktatmung ist unbeständig. Im allgemeinen beginnt der Verfall mit einem Sinken der Kohlensäurebildung. Bald sinkt auch der Sauerstoffverbrauch, und man hat schließlich Lösungen, in denen sich zwar manche autoxydable organische Substanzen, wie Phenole oder Polyamine, schneller oxydieren als in Wasser, in denen aber die wesentlichen Wirkungen der Atmung verschwunden sind. Wie die Art der Oxydation, so ändert sich in den Extrakten in der Zeit des Verfalls die Beeinflußbarkeit der Oxydation. Blausäure, Kohlenoxyd, Narkotika hemmen oder hemmen nicht oder beschleunigen sogar.

Nennt man Oxydasen Fermente, die molekularen Sauerstoff übertragen, so hat man in den Extrakten Oxydasen, und klassifiziert man die Oxydasen nach ihren Wirkungen, so hat man in den Extrakten zu verschiedenen Zeiten verschiedene Oxydasen, Glukoseoxydase, Alkoholoxydase, Indophenoloxydase usw. Streng genommen gibt es ebenso viele Oxydasen als Extraktversuche. Und wären die Oxydasen in der lebenden Zelle vorgebildet, so würden bei der Sauerstoffübertragung in der Atmung unzählig viele Oxydasen zusammenwirken.

Die Untersuchung der Atmung lebender Zellen hat diese Auffassung nicht bestätigt. Hemmt man die Atmung von Zellen durch Kohlenoxyd um den Bruchteil α, so verhält sich der ungehemmte Atmungsrest in jeder Beziehung wie der gehemmte Bruchteil. Insbesondere sind die Lichtabsorptionskoeffizienten des Ferments für jeden Hemmungsgrad gleich. Würde aber beispielsweise ein Teil des Sauerstoffs durch Eisencystein, ein anderer Teil durch Eisenporphyrin übertragen, so müßte man je nach dem Hemmungsgrad der Atmung ein verschiedenes Fermentspektrum finden. Diese Art der Analyse kann man so weit treiben, bis die ganze Atmung durch Kohlenoxyd gehemmt ist. Es geht daraus hervor, daß alle Eisenatome, die den Sauerstoff in der Atmung einer Zellart übertragen, identisch gebunden sind.

Wenn also in den Extrakten einer Zellart verschiedene Oxydasen auftreten, so sind dies nicht Fermente, die in der Zelle schon vorgebildet waren, sondern Umwandlungs- und Zerfallsprodukte einer im Leben einheitlichen Substanz. Einheit des Atmungsferments im Leben und Vielheit der Oxydasen in den Extrakten ist kein Widerspruch.

Eine andere Frage ist es, ob das Atmungsferment, einheitlich in einer bestimmten Zellart, in verschiedenen Zellen verschieden ist. Wesentliche Verschiedenheiten sind bisher nicht gefunden worden, selbst bei dem Vergleich der Spektren so verschiedenartiger Zellen, wie es Hefezellen und Netzhautzellen sind. Doch mag es sein, daß in der Natur Fälle vorkommen, in denen das Eisen durch ein anderes Schwermetall oder das Porphyrin durch einen andern Komplexbildner ersetzt ist.

(Eingegangen 9. Oktober 1929.)

ZEITSCHRIFTENSCHAU.

I. Wissenschaftliche Elektrochemie.

Ztschr. physik. Chemie A 144 (1929), Nr. 3/4, S. 269. Walden und Birr: Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril.

Physikal. Ztschr. 33 (1929), Nr. 18, S. 576. Brendel, Mittelstaedt und Sack: Dispersion der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Nr. 19, S. 611. Falkenhagen und Dole: Die innere Reibung von elektrolytischen Lösungen und ihre Deutung nach der Debyeschen Theorie.

S. 623. Bennewitz, Wagner und Küchler: Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten in gemischten Elektrolytlösungen und ihre Deutung im Sinne der Theorie von Debye, Hückel und Onsager.

Ann. Physik [5] **3** (1929), Nr. 2, S. 229. Klaiber: Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. I. Halleffekt und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers.

Sommerfeld-Festschrift 1928, S. 52—57. Leipzig, Hirzel. Debye: Die zeitlichen Vorgänge in Elektrolytlösungen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, Nr. 16, S. 2022.)

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 39, S. 949. Schnurmann: Die Druckelektrolyse des Wassers.

Berichte 62 (1929), Nr. 9, S. 2527. Liebreich und Duffek: Über die Vorgänge bei der Abscheidung des Chroms aus Chromsäure-Lösungen.

Korrosion und Metallschutz 5 (1929), N. 9, S. 199. Liebreich: Ein Beitrag zur Charakteristik des V 2 A Stahls. [Elektrochemisches Verhalten.]

S. 215. Baars: Die Überspannung bei elektrolytischer Bildung des Wasserstoffs. (Ref. nach Sitzber. Ges. Förd. ges. Naturwiss. zu Marburg Bd. 63 (1929), S. 214.)

Elektrotechn. Ztschr. 50 (1929), Nr. 41, S. 1481. Samuel: Die Grundlagen der Sommerfeldschen Elektronentheorie der Metalle. (Ref. nach der Veröffentlichung von Sommerfeld in Ztschr.

Digitized by Google

Physik **47**, S. 1, 33, 38, 43 und **Naturwiss. 15**, S. 825 und **16**, S. 374.)

Glastechn. Berichte VII (1929), Nr. 7, S. 265. Smekal: Elektrisches Leitungsvermögen und Konstitution der Gläser. (6. Vortrag der 11. Glastechnischen Tagung Wien.)

S. 294. Mulligan und Ferguson: Das elektrochemische Verhalten des Glases. (Ref. nach Trans. Roy. Soc. Canada (Sect. III) Bd. 21, Jg. 1927, Nr. 2, S. 263—264.)

Glas u. Apparat 10 (1929), Nr. 20, S. 197. Aschermann: Die elektrischen Eigenschaften der Gläser.

Proceed. Roy. Soc. A 125 (1929), Nr. 798, S. 394. McBain und Peaker: Elektrische Leitfähigkeit, verursacht durch unlösliche monomolekulare Filme von Fettsäuren auf Wasser.

S. 446. Bowden: Die Menge Wasserstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche einer metallischen Elektrode.

Transact. Faraday Soc. 25 (1929), Nr. 10, S. 579. Prideaux und Millott: Die Aktivität des Wasserstoffions in starker wäßriger Flußsäure.

Chem. Rev. VI (1929), Nr. 3, S. 317. Williams und Falkenhagen: Die Debye-Hückelsche Theorie der elektrischen Leitfähigkeit. [„Theorie der interionischen Anziehung".]

Chem. News 139 (1929), Nr. 3625, S. 209—212. Pines: Polarographische Studien mit der Quecksilber-Tropfenfallkathode. Die Abscheidung von Zink aus Cyanidlösungen.

Helv. Chimica Acta XII (1929), Nr. 5, S. 993. Fichter und Lapin: Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat. [Zur Elektrosynthese nach Kolbe und zur elektrochemischen Alkoholherstellung.]

Compt. rend. 189 (1929), Nr. 17, S. 637. Kling und Lassieur: Über das p_H von Wasser.

Journ. Chem. Soc. 1929, Sept.-Nr., S. 2006. Riley und Fisher: Die elektrolytische Dissoziation einiger Metallmalonate.

S. 2095. Taylor und Sawyer: Überführung von Wasser und ihre Abhängigkeit von der Konzentration bei der Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösungen.

Industr. Chemist 1929, Okt.-Nr. S. 423. Glasstone: Die Herstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Methoden. I. Die Prinzipien der elektrolytischen Reduktion.

Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A 30. Sihvonen: Über die Potentiale bei der Schmelzelektrolyse des Kalisalpeters. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, Nr. 14, S. 1779.)

Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 30. 6 B bis 7 B (1927), Tokio, Univers., Inst. f. angew. Chem. Kameyama und Gorai: Versuch zur Herstellung einer in bezug auf das Kaliumion reversiblen Silberelektrode. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, Nr. 16, S. 2023.)

II. Angewandte Elektrochemie.

A. Technische Elektrochemie.

Chemiker-Ztg. 53 (1929), Nr. 85, S. 821. Löwenstein: Die neueste Entwicklung der elektrochemischen Fabrikation von Wasserstoffsuperoxyd.

Nr. 86, S. 833. (Ohne Verfasser.) Über das Elektrostickstoffverfahren System Dr. Tern. [Aus Gaswerk-Nebenprodukten.]

Ztschr. Metallkunde 21 (1929), Nr. 10, S. 325. Dehlinger und Glocker: Über die röntgenographische Unterscheidung zwischen mechanisch und galvanisch hergestellten Goldüberzügen.

Metall und Erz 26 (1929), Nr. 20, S. 514. Droßbach: Zur Konstruktion technischer Apparate für die Schmelzflußelektrolyse. (Untersuchung der Konstruktionsbedingungen bei variablem Elektrodenabstand.)

S. 521. Tainton, Taylor und Ehrlinger: Bleilegierungen als Anodenmaterial zur elektrolytischen Gewinnung von Zink von hoher Reinheit. (Ref. nach „Techn. Publ." Nr. 221, „Am. Inst. Mg. Met. Eng." 1929.)

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 39, S. 949. Schnurmann: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Berichte 62 (1929), Nr. 9, S. 2527. Liebreich und Duffek: Vgl. Abschnitt „Wissenschaftliche Elektrochemie".

Metallbörse 19 (1929), Nr. 78, S. 2161, Nr. 84, S. 2332 und Nr. 86, S. 2387. Snelling und Voß: Fehler beim Messing-Plattieren, ihre Ursachen und Verhütung.

Wissensch. Veröff. Siemens-Konzern VIII (1929), Nr. 1, S. 30. Illig, Hosenfeld und Fischer: Versuche zum Aufschluß des Rohberylls und zur Herstellung geeigneter Berylliumsalze für die Elektrolyse.

S. 42. Illig, Hosenfeld und Fischer: Gewinnung von Beryllium durch Elektrolyse.

Metals and Alloys 1 (1929), Nr. 3, S. 112. Ray: Elektrolytische Herstellung von Legierungen aus Baryum und Strontium.

Metal Industry 35 (1929), Nr. 13, S. 291 und Nr. 16, S. 363. Field: Die Anwendung der Prinzipien der Elektrochemie auf das Galvanisieren. XI. und XII. (Vgl. Zeitschriftenschau in Heft 11.)

Nr. 16, S. 371. Proctor: Das elektrolytische Niederschlagen von Zinn.

Nr. 17, S. 391. Pierce: Das Cadmium-Plattieren.

Chem. Met. Eng. 36 (1929), Nr. 9, S. 557. Fink: Elektrolytisch niedergeschlagene Überzüge für widerstandsfähige Oberflächen.

Industr. Chemist 1929, Sept.-Nr., S. 379. Lewis: Die Verzinnungs-Industrie.

Ukraine Chem. Journ. Bruns: Elektrochemische Herstellung von Scheeleschem Grün. (Ref. in Farbe und Lack 1929, Nr. 41, S. 491.)

Digitized by Google

B. Analytische Elektrochemie.

Ztschr. anorg. allg. Chem. 183 (1929), Nr. 3, S. 251 und 259. Del Fresno und Valdés: Potentiometrische Titrationen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. I. Vanadium und Hydrosulfit. II. Arsen, Antimon, Zinn und Thallium.

Ztschr. angew. Chem. 42 (1929), Nr. 42, S. 988. Gehrke und Willrath: Konduktometrische Titration von Lösungen der Natriumsalze der niederen Fettsäuren.

Ztschr. analyt. Chemie 78 (1929). Nr. 7/8, S. 247. Heczko: Beitrag zur potentiometrischen Eisenbestimmung mit Permanganat.

Chem. Fabrik 1929, Nr. 41, S. 443, Nr. 42, S. 455 und Nr. 43, S. 463. Ehrhardt: Über eine einfache Elektronenröhrenapparatur zur Ausführung elektrometrischer Maßanalysen.

Ztschr. f. Metallkunde 21 (1929), Nr. 10, S. 342. Tama: Schnellanalyse in der Metallgießerei.

Arch. Eisenhüttenw. 3 (1929), Nr. 4, S. 277. Dickens und Thanheiser: Die Anwendung der potentiometrischen Maßanalyse im Eisenhüttenlaboratorium, insbesondere zur Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin nebeneinander.

Biochem. Ztschr. 214 (1929), Nr. 1/3, S. 110. Belák und Alföldy: Eine elektrochemische Methode zur Bestimmung der Kationen in Salzlösungen.

Wochenschr. f. Brauerei 46 (1929), Nr. 40, S. 407. Emslander: Die elektrometrische Titration. (Modifizierte Wasserstoffelektrode.)

Journ. Biol. Chemistry 83 (1929), Nr. 3, S. 535. Cullen: Eine verbesserte Form der Chinhydron-Elektrode.

Bull. Soc. chim. Belge 38, S. 121—131. April. Joassart und Leclerc: Über eine stabilisierte Elektrode und ihre Anwendung zur Bestimmung der Halogene. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, Nr. 13, S. 1715.) Lch.

III. Katalyse.

A. Allgemeines.

(Reaktionskinetik, Adsorption.)

Ztschr. physikal. Chem. A 144 (1929), S. 73 und S. 118. A. Ölander: Studien über Brombernsteinsäure. II. Zersetzung der Brombernsteinsäure und Acetessigsäure in wäßrigen Lösungen. III. Einige theoretische Betrachtungen über bimolekulare Reaktionen in verdünnter Lösung.

S. 161. O. Hahn und L. Imre: Über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen. III.

S. 213. A. König und O. H. Wagner: Über die Bildung von Hydrazin bei dem elektrischen Abbau von Ammoniak.

S. 259. F. J. Wilkins und F. H. Ward: Der Temperaturkoeffizient der Maximalsättigung bei Gasadsorption.

Ztschr. physikal. Chem. B 2 (1929), S. 445. W. A. Noyes jun.: Photochemische Reaktion zwischen Quecksilber-Dampf und Sauerstoff. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2018.)

S. 449. H. S. Taylor und D. G. Hill: Die Reaktionen des atomaren Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2006.)

B 5, S. 305. F. Goldmann: Explosionen mit Parawasserstoff.

S. 307. F. Goldmann: Über Diffusionserscheinungen an der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff-Knallgas.

S. 316. F. Goldmann: Über die Zündung sich kreuzender Strahlen von Sauerstoff und brennbarem Gas.

S. 327. E. H. Buchner, J. R. Katz und J. P. Samwel: Monomolekulare Schichten von cyklischen Ketonen.

S. 368. G. Schultze: Die photochemische Bildung von Phosgen. V. Die Reaktion bei intensiv getrockneten Gasen.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 681. Rud. Suhrmann: Über die Änderung des elektrischen Zustandes von Metalloberflächen durch Beladen mit H^+-Ionen und durch Elektronenbombardement.

Berichte 62 (1929), S. 2699. O. Baudisch: Die Bedeutung von Austausch- oder Verdrängungsreaktionen bei katalytischen Vorgängen.

S. 2872. C. Wagner: Über die Kinetik der Reaktion von Formaldehyd mit Sulfit und Bisulfit.

Brennst.-Chem. 10 (1929), S. 334. K. Peters und K. Meyer: Über die thermische Bildung von Acetylen aus Methan. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2145.)

Teer und Bitumen 27 (1929), S. 445. W. Kärsten: Die Gewinnung flüchtiger Dämpfe und Gase mittels aktiver Kohle. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2557.)

Ztschr. Ver. d. Zuckerind. 79 (1929), S. 470. E. Landt und K. K. Bhargava: Adsorptionseigenschaften von aktiven aschefreien Kohlepräparaten. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1956.)

Proc. Roy. Soc. A 124 (1929), S. 616. U. Nakaya: Emission weicher Röntgenstrahlen durch verschiedene Elemente mit Berücksichtigung des Einflusses adsorbierter Gase. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2300.)

Chem. Reviews 6 (1929), S. 17. W. P. Jorissen: Reaktionsgrenzen, Reaktionsgebiete und Reaktionsräume. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2293.)

Journ. Amer. Chem. Soc. 51 (1929), S. 2366. R. H. Dalton: Die Aktivierung von Sauerstoff durch Elektronenstoß. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2006.)

Nature 124 (1929), S. 373. L. Tronstad: Opti-

Digitized by Google

sche Untersuchungen über die Passivität von Metallen. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2313.)

Proc. Cambridge Philos. Soc. 25 (1929), S. 347. N. A. de Bruyne: Schichten von Cäsium und Stickstoff auf Wolfram. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2312.)

Gazz. chim. ital. 59 (1929), S. 243. B. Foresti: Untersuchung über Katalyse mittels fein verteilter Metalle. IV. Adsorptionsisothermen von H_2, C_2H_4 und C_2H_6. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2147.)

S. 379. B. Ricca und F. Pirrone: Über die Reduktion von N_3H mit H_2 in Gegenwart von kolloidalem Palladium. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2170.)

Helv. chim. Acta 12 (1929), S. 806. L. Duparc, P. Wenger und Ch. Cimerman: Stickstoffbindung an Mangan. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2317).

Compt. rend. 189 (1929), S. 177. M. Prettre und P. Lafitte: Oxydation von Kohlenoxyd. Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2422.)

Journ. russ. phys. chem. Ges. 61 (1929), S. 413. N. Scheinker: Untersuchung der Adsorption auf Glas unter Berechnung der Oberfläche des Adsorbens. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1908.)

Journ. angew. Chem. Russ. 2 (1929), S. 267. B. Pentegow: Adsorption als allgemeines Charakteristikum von Kohle und Torf. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2401.)

Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 32 (1929), S. 163 B, 164 B, 167 B, 202 B und 205 B. B. Yoshio Okayama: Über den Mechanismus der Oxydation von Quecksilber-Dampf. I. Über die Gleichgewichtsformel. II. und III. Wenn Sauerstoff in molekularer oder atomarer Form kondensiert. IV. Reaktion in der Umgebung des Platinkatalysators. V. Oxydationsgeschwindigkeit des Platins.

B. Mechanismus von Katalysen.

Ztschr. physikal. Chem. A 144 (1929), S. 231. E. Cremer: Über das katalytische Verhalten der Oxyde seltener Erden.

S. 243. E. Cremer und G.-M. Schwab: Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. I.

Ztschr. physikal. Chem. B 5 (1929), S. 406. G.-M. Schwab: Über einen möglichen Zusammenhang zwischen Aktivierungswärme und Aktivität bei Kontaktkatalysen. II.

Ztschr. Elektrochem. 35 (1929), S. 751. B. Neumann und G. Manke: Die katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs.

Proc. Roy. Soc. A 124 (1929), S. 478. D. L. Chapman und W. K. Hall: Untersuchung über katalytische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Silber. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2295.)

Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 30 (1927), S. 46 B. Shun-ichi-Uchida: Katalytische Zersetzung von Stickoxyd. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2011.)

C. Spezielle Katalysen und Katalysatoren.

Berichte 62 (1929), S. 2589. N. D. Zelinsky und I. Jurjew: Katalytische Hydrierung des N-Methylpirrols und katalytische Dehydrierung des N-Methylpyrrolidins.

S. 2612. M. Busch und U. Schmidt: Katalytische Hydrierung organischer Halogenverbindungen.

S. 2865. N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak: Osmium als Hydrierungskatalysator.

S. 2869. N. D. Zelinsky und J. N. Titz: Über die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der Dehydrogenisationskatalyse.

Brennstoffe und Feuerung 11 (1929), S. 85 und S. 109. J. Tichy: Katalytisches Cracken von Paraffinöl. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S, 2524.)

Ztschr. Pflanzenernährung u. Düngung, Abt. A 12 (1928), S. 323. K. Scharrer: Katalytische Eigenschaften der Böden. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 2360.)

Chimie et Ind. 21 (1920), S. 128. G. Hugel: Die Hydrierung des Teers. (Ref. in Ztrbl. 1929 II, S. 1994.)

Proceed. Imp. Acad. Tokyo 5 (1929), S. 255. Shiro Akabori und Tazo Suzuki: Katalytische Übertragung von Wasserstoff zwischen organischen Verbindungen. (Ref. in Ztrbl 1929 II, S. 2033.) Fra.

BÜCHERSCHAU.

Metallgesellschaft, Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich.

Die Chemische Fabrik.

Wohin; ein Ratgeber zur Berufswahl der Abiturienten. Herausgegeben von der Wirtschaftshilfe der Deutschen Studentenschaft.

Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Das Gesetz der Natur. Von William Dammer. New York 1929. Verlag von Anni Kröger, Kiel (Holst.).

A.E.G.-Mitteilungen Heft 3 (März) 1929: Großes Messeheft.

Schwelwerk Minna Anna Aktiengesellschaft.

Abridged Scientific Publications from the Kodak Research Laboratories. Eastman Kodak Company, Rochester, New York.

Bulletin of the National Research Council. Number 71. Bibliography of Bibliographies on Chemistry and Chemical Technology. National Academy of Sciences Washington, D. C. 1929.

Beiträge zur Kenntnis des Siliziumbaustahles. Von H. Buchholtz. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke Aktiengesellschaft Dortmund. Herausgegeben v. E. H. Schulz. Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin. Preis: geh. 3,— M.

Digitized by Google

Vibration Problems in Engineering. By **S. Timoshenko**, New York, D. Van Nostrand, Inc. 1928.

Das vorliegende Lehrbuch des bekannten russischen Forschers, der gegenwärtig an der Universität Ann Arbor, Michigan U. S. A. wirkt, stellt eine wertvolle Bereicherung der Literatur über technische Schwingungsprobleme dar. Der Inhalt gliedert sich folgendermaßen: Kap. I. Kleine Schwingungen von Systemen mit einem Freiheitsgrad (Schwingungen vom Typus der Pendelbewegung). Kap. II. Nichtharmonische Schwingungen von Systemen mit einem Freiheitsgrade (Bewegung mit nichtlinearem Kraftgesetz). Kap. III. Systeme mit mehreren Freiheitsgraden. Kap. IV. Schwingungen elastischer Körper (Stäbe und Platten). Anhang. Schwingungsmesser. Die theoretischen Erörterungen sind einfach und klar, die zahlreichen praktischen Beispiele werden unter Darlegung der graphischen und numerischen Lösungsmethoden bis zum zahlenmäßigen Ergebnis durchgeführt. — Das Buch, dessen Hauptvorzüge man in der engen Anlehnung an die praktisch wichtigen Probleme und in der souveränen Beherrschung der mathematischen Methoden sehen darf, kann allen denen warm empfohlen werden, denen es um die wissenschaftliche Behandlung technischer Probleme zu tun ist. Trefftz.

Physikalisch-chemisches Praktikum. Von **K. Fajans** und **J. Wüst.** 217 Seiten mit 74 Figuren. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929. Preis geh. 12.— M., geb. 13.50 M.

Die Abfassung eines Lehrbuches, das unter den Studenten Verbreitung finden soll, stößt heute auf große Schwierigkeiten, weil die stark gestiegenen Bücherpreise und die schlechte Wirtschaftslage der meisten Studenten möglichst Beschränkung im Umfang des Buches fordern. Während einige Autoren aus diesem Grunde die Darstellungsform so knapp wie möglich wählen, haben Fajans und Wüst bewußt den Stoff eingeschränkt und nur diejenigen Aufgaben besprochen, die an den drei bayerischen Universitäten und der Technischen Hochschule in Karlsruhe im physikalisch-chemischen Praktikum bearbeitet werden. Dafür ist die Darstellungsweise so breit, wie eine gut verständliche Anleitung für einen Anfänger sein soll. Die außerordentliche Klarheit in den theoretischen Ableitungen, die bis in die Einzelheiten gehende Besprechung der experimentellen Arbeiten geben die Gewähr dafür, daß des Buch seinen Zweck voll erfüllen wird, dem Studenten ein wirklich wertvolles Lehrbuch in die Hand zu geben und den Assistenten in seiner Unterrichtstätigkeit stark zu entlasten. Dies gilt unbedingt für die vier genannten Hochschulen, für die das Buch in erster Linie gedacht ist. Durch die Publikation soll es aber doch wohl einem größeren Kreise zugänglich gemacht werden, und da erhebt sich die Frage, ob nicht trotz aller entgegenstehenden Bedenken eine Vergrößerung des Umfanges wünschenswert ist. Selbstverständlich kann nicht verlangt werden, daß nun jede einzelne Aufgabe, die an irgendeiner Hochschule bearbeitet wird, Aufnahme findet; denn dadurch würde der Umfang des Buches wieder viel zu groß werden. Es kann sich vielmehr nur um solche Übungen handeln, die einen besonders hohen didaktischen Wert besitzen. Das ist aber weitgehend Ansichtssache, und es ist nicht zu bezweifeln, daß diese Frage von den Autoren und ihren Mitarbeitern bei der Abfassung des Buches gründlich diskutiert worden ist. Wenn trotzdem im folgenden einige Wünsche geäußert werden, so geschieht dies, um die Einführung dieses als Lehrbuch wirklich ganz ausgezeichneten Buches an andern Hochschulen zu erleichtern.

Da werden zunächst die Molekulargewichtsbestimmungen ganz eingehend besprochen, aber nur diejenigen an Lösungen, während die Dampfdichtmessungen offenbar dem physikalischen Praktikum überlassen werden. Gerade die Dampfdichtemessungen, an denen der Student das Operieren mit der allgemeinen Gasgleichung lernen kann, sind so typisch physikochemische Aufgaben, daß ihre Aufnahme wünschenswert erscheint. Daß sie praktisch für den Chemiker kaum mehr in Betracht kommen, ist von untergeordneter Bedeutung gegenüber ihrem didaktischen Werte.

Weiter werden im zweiten Abschnitte der Dampfdruck und die Destillation von Flüssigkeitsgemischen ausführlich behandelt. Dagegen finden sich keine Angaben über die Messung der Dampfdruckkurve einer reinen Flüssigkeit und daran anschließend die Bestimmung der Zersetzungsdrucke eines Komplexsalzes (geeignet ist hierfür Nickelohexaminbromid mit zwei Zersetzungsstufen). Diese Aufgaben führen nach Ansicht des Referenten besonders gut in die Thermodynamik des heterogenen Gleichgewichts ein. Außerdem sind die Messungen der Zersetzungsdrucke wichtig für das Verständnis der Komplexchemie.

Im Zusammenhang hiermit könnte unter den thermochemischen Untersuchungen, die sich auf die Chemie der Lösungen beschränken, eine kalorimetrische Messung der Verdampfungswärme ausgeführt werden, deren Resultat mit dem thermodynamisch aus der Dampfdruckkurve derselben Substanz (Äthyläther) ermittelten zu vergleichen wäre. Ebenso ist die Messung einer Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe eine Aufgabe, die vielleicht eine kurze Besprechung verdiente.

Ferner ist zu erwähnen, daß in der besonders hübschen, ganz modern gehaltenen Besprechung der Molekularpolarisation von der Dielektrizitätskonstanten wohl die Rede ist, aber keine Meßmethode für lange Wellen angegeben wird, obgleich die Dielektrizitätskonstante in der modernen physikalischen Chemie eine immer wichtiger werdende Rolle spielt.

Endlich sei noch erwähnt, daß unter den kinetischen Messungen keine wirklich bimolekulare, sondern nur pseudomonomolekulare vorhanden sind. Eine Ergänzung ließe sich durch die Verseifung eines Esters durch eine Lauge leicht geben, wodurch überhaupt die Theorie der Esterzersetzung eine wesentliche Erweiterung erführe.

Selbstverständlich ließe sich diese Vorschlagsliste noch beliebig erweitern, und es ist zu erwarten, daß von anderer Seite andere Aufgaben für wichtiger gehalten werden. Das ist, wie gesagt, weitgehend Ansichtssache. Aber schließlich macht es ja nicht viel aus, wenn an dieser oder jener Hochschule auch nach Einführung des neuen Buches einige Aufgaben, die es nicht enthält, nach besonderen handschriftlichen Vorschriften bearbeitet werden müssen. Die Hauptsache ist doch, daß das Buch gerade als Lehrbuch einen so hohen Wert besitzt, daß es zur Einführung in das Praktikum nur wärmstens empfohlen werden kann. A. Magnus.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques. Band IV. 1923 bis 1924. Gauthier-Villars et Co. Paris, Mc Graw-Hill Book Co. New York. 1928.

Vom sechsten Bande, der die Zahlenwerte von 1923 und 1924 sammelt, liegen einzelne Lieferungen vor, die z. T. Daten bringen, die bisher noch nicht systematisch gesammelt sind und keine Aufnahme in die großen Tabellenwerke gefunden haben, wie die Eigenschaften von Kolloiden und von photographischen Platten. Solche Sammlungen haben natürlich besonderes Interesse, auch wenn die Reproduzierbarkeit der Zahlen vielleicht nicht allzugroß ist. Soweit der Referent sehen konnte, ist die Kompilation sauber und vollständig, so daß die Zahlensammlungen von allgemeinem Nutzen sind. Aber wenn im Titel einer Arbeit von den Emissionslinien oder dem Atomgewicht des Hafniums die Rede ist, scheint es unangebracht, wenn manche (nicht alle) Mitarbeiter dafür Celtium setzen, wo doch in den International Tabels, die vom selben Comité kontrolliert und unterstützt werden wie die Tables Annuelles, der Bezeichnung Hafnium augenscheinlich der Vorzug gegeben wird und außer einzelnen Franzosen kein Mensch mehr (1928!) von Cel-

Digitized by Google

tium spricht. Im selben Bande werden von verschiedenen Bearbeitern die nur-französische und der allgemein in der Wissenschaft gebräuchliche Bezeichnung gebraucht!

Dem Referenten haben folgende Abschnitte vorgelegen, die einzeln abgegeben werden: Emissionsspektren, Zeeman-Phänomen, Absorptionsspektren S. 257 bis 619; Preis geb. 180.— Fr. Bearbeiter L. Brüninghaus (er kennt das Hafnium nicht!). — Radioelektrizität S. 778 bis 803. Preis geb. 30.— Fr. Bearbeiter Prof. R. Mesny. — Ionisation, Elektronik, X-Strahlen, Atomgewichte und Isotope. S. 804 bis 832. Preis geb. 36.— Fr. Bearbeiter Frau Joliot-Curie, P. Auger und Frl. Marquis. — Photographie S. 1056 bis 1091. Preis geb. 36,— Fr. Bearbeiter W. Clark. — Kolloide und Adsorption. S. 1169 bis 1225. Preis geb. 50.— Fr. Bearbeiter R. Audubert und M. Quintin. W. A. Roth-Braunschweig.

Chemische Technologie der Neuzeit. Von **Dammer.** Herausgegeben von Prof. Dr. Franz Peters. 2. Aufl., 10. Lieferung (II. Band, 1. bis 12. Bogen) 192 Seiten. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1929. Preis 15,60 M.

Der zweite Band der neuen Auflage der „Technologie der Neuzeit" umfaßt die Metalle. Die vorliegende erste Lieferung dieses Bandes beginnt mit einer „Metall- und Legierungskunde" von Prof. Dr. M. Frh. v. Schwarz. Da der Umfang des Bandes verhältnismäßig beschränkt ist, so wird der Verfasser dieses umfangreichen Gebietes sich offenbar die Frage vorgelegt haben, in welcher Weise er seinen Stoff auswählen und beschränken will. Das scheint dem Berichterstatter in glücklicher Weise derart geschehen zu sein, daß die Behandlung mehr eine zusammenfassende Übersicht über das Gebiet gibt, die aber weder nur rein praktische Dinge, noch nur rein theoretische Dinge behandelt, die also gerade dem eigentlichen Nichtmetallurgen, also z. B. Chemikern recht willkommen sein dürfte, zumal der Verfasser reichlich Literaturhinweise eingestreut hat.

Nach kurzer Einleitung und einigen Angaben über die Darstellung der Legierungen werden ausführlich die Eigenschaften der Metalle und Legierungen besprochen, indem der kristalline Aufbau, die Ausbildung und Beeinflussung des Gefüges, Rekristallisation, Festigkeit und Härte und die thermischen Eigenschaften einzeln behandelt werden. Der letztgenannte Abschnitt über die thermischen Eigenschaften ist etwas umfangreicher als die andern, weil hier eine große Anzahl Erstarrungsschaubilder von Zwei- und Dreistoffsystemen und Literaturhinweise gegeben sind. Weiter sind mit der vorliegenden Lieferung noch Dichte und Volumen, Leitvermögen, thermoelektrische Erscheinungen usw. behandelt. Ein zweiter großer Abschnitt, welcher Metalle und Legierungen im einzelnen behandelt, bringt hier auf etwa 40 Seiten zusammengedrängt noch das Kupfer und seine Legierungen (Bronzen, Sonderbronzen, Aluminiumbronze, Messing).

Man kann auf dem begrenzten Raume natürlich keine umfassende Behandlung des in der Überschrift genannten Themas erwarten. Nach Ansicht des Berichterstatters aber ist die Art der Darstellung für den Zweck, für den sie geschrieben ist, als gut gelungen zu betrachten. Das Figurenmaterial ist recht gut. Ein abschließendes Urteil wird sich erst ergeben, wenn der Band abgeschlossen vorliegt. B. Neumann.

Der Betriebschemiker. Von **Waeser-Dierbach.** Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. 4. Aufl. Herausgegeben von Dr.-Ing. Bruno Waeser. 340 S. mit 119 Textabb. Verlag Julius Springer Berlin. Preis geb. 19,50 M.

Der „Betriebschemiker" erscheint jetzt in 4. Auflage und ist demnach ein Buch, das sich bewährt und das zweifellos manchem jungen Chemiker beim Übertritt in die Praxis gute Dienste geleistet hat. Wie die nachfolgende Besprechung des Inhaltes zeigen wird, sind in dem Buche die verschiedenartigsten Dinge behandelt, deren Kenntnis in der Praxis von Nutzen ist, von denen der von der Hochschule kommende Chemiker vielfach aber recht wenig gehört hat. Die Ansichten darüber, was man in einem solchen Buche zusammenfassen soll, werden natürlich verschieden sein, je nachdem der betreffende Beurteiler außerhalb eines Betriebes steht, oder je nachdem der Betrieb beschaffen ist. In einem kleinen Betriebe muß sich der Chemiker um eine Menge Dinge kümmern, wofür in großen Betrieben Spezialisten vorhanden sind. Der eigentliche Verfasser dieses Buches, hat zunächst gesammelt, was ihm für seine praktische Betriebstätigkeit wichtig und notwendig erschien. An diesem Grundstoff, der sich bewährt hat, ist in den späteren Auflagen nicht viel geändert worden. In dem ersten Teile sind die Baustoffe (Metalle, Legierungen, Bleche, keramische Baustoffe, Glas, Holz, Kautschuk usw.), mechanische Hilfsmittel (Rohre, Verschluß- und Meßapparate) und maschinelle Hilfsmittel (Brennstoffe, Dampfkessel, Dampfmaschinen, Dampfturbinen, Explosionsmotoren, elektrische Kraftquellen, Transmissionen, Transporteinrichtungen für feste, flüssige Stoffe und Gase) behandelt. Dann folgen bauliche Anlagen. Ein weiterer Teil beschäftigt sich mit den Arbeiten im Laboratorium, Ausarbeitung von Verfahren, Einrichtung und Überwachung des Betriebes. Dann folgt eine Besprechung der Einrichtungen zur Verhütung von Unfällen und Unfallverhütungsvorschriften. Zum Schluß sind noch einige Angaben über Arbeitsmethoden, Nebenprodukte und Kalkulation angehängt, die aber in dieser Kürze kaum befriedigen werden, wenn jemand wirklich sich mit diesem Gegenstande beschäftigen will.

Das Buch kann jedem jungen Chemiker, der die Hochschule verläßt und in die Praxis übertreten will, nur angelegentlich zum Studium empfohlen werden, er wird daraus noch allerhand lernen. B. Neumann.

Die vorstehend aufgeführten Bücher sind, soweit im Buchhandel erschienen, zu beziehen durch: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, Corneliusstr. 3.

NACHRICHTENTEIL.

Alle Zuschriften, die den Nachrichtenteil betreffen, sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V., z. H. Prof. Dr. W. Bachmann, Seelze bei Hannover, Nr. 197.

VERSAMMLUNGEN UND VERSAMMLUNGSBERICHTE.

American Electrochemical Society.

Bericht über die Versammlung in Pittsburgh vom 19.—21. September 1929.

Die Tagung war von nahezu 400 Mitgliedern und Gästen besucht.

In der Eröffnungssitzung wurde das Thema „Elektrochemie, Luftschiffahrt und Flugzeugwesen" behandelt, welches lebhaftes Interesse erregte. Der Verhandlungsleiter war Dr. Junius D. Edwards. An der Diskussion beteiligten sich folgende Herren: Edward P. Warner, Editor of „Aviation"; Dr. George W. Lewis, Direktor

Digitized by Google

der Aeronautical Research, National Advisory Committee for Aeronautics; Starr Truscott, Assistent von Dr. Lewis, F. W. Caldwell, Standard Steel Propeller Co. und W. R. Turnbull, Curtiss Aeroplane & Motor Co.

Herr W. G. Harvey stellte große Gußteile von Flugzeugmaschinen zur Schau, die aus Magnesium mit geringen Zusätzen Mangan bestanden und besondere Aufmerksamkeit hervorriefen.

Am Schluß der Sitzung wurde von Herrn Carl B. Fritsche ein Film der Detroit Aircraft Corp. vorgeführt, welcher die Entwicklung und Konstruktion des ganzmetallischen Luftschiffes ZMC 2, des ersten seiner Art in der Welt, darstellte. Der Gaskörper dieses Luftschiffes besteht aus „Alclat", einer neuen Aluminium-Blech-Folie.

HOCHSCHUL- UND PERSONALNACHRICHTEN U. A.

Prof. Dr. K. Freudenberg, Heidelberg, hat als Gast der British Association for the Advancement of Science am Kongreß in Kapstadt und Johannesburg teilgenommen und in Kapstadt einen Vortrag über „Pflanzliche Farbstoffe und Gerbstoffe" gehalten.

Prof. Dr. A. Eucken, Breslau, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Göttingen an Stelle von Geh. Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. G. Tammann.

Dr.-Ing. O. Matthies, Prokurist der I. G. Farbenindustrie A.G., Filmfabrik Wolfen, verschied im Alter von 40 Jahren auf einer Dienstreise nach Amerika am 24. Oktober infolge eines Unfalles in New-York.

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig wurde auf der Jahresversammlung der American Pharmaceutical Association einstimmig zum Ehrenmitglied der Gesellschaft ernannt.

Prof. Dr. A. Magnus, Frankfurt a. M., wird auch im Wintersemester 1929/30 die Vertretung der durch den Tod von Prof. Lorenz freigewordenen Professur für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M. übernehmen.

Prof. Dr.-Ing. Heinrich Menzel ist zum planmäßigen a. o. Prof. für Silicatchemie und andere Sondergebiete der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule Dresden ernannt worden.

Prof. Dr. Richard J. Meyer, Berlin, gehört als Vertreter der Nicht-Ordinarien für das Amtsjahr 1929/30 dem Senat der Berliner Universität an.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Marckwald, o. Honorarprofessor für Chemie an der Universität Berlin, ist auf seinen Antrag zum 1. April 1930 von den amtlichen Verpflichtungen entbunden worden.

Dr. Ernst Waldschmidt-Leitz, Prof. für Biochemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, wird einer Einladung seitens der Holländischen Biochemischen Gesellschaft, an dem in Utrecht stattfindenden Symposion für Eiweißchemie einen Vortragszyklus zu halten, Folge leisten.

Dr. Karl Lark-Horovitz, o. Prof. der Physik an der Purdne University wurde zum Direktor des physikalischen Instituts ebenda ernannt. Dr. G. R. Read der Buffalo University wurde zum Ass. Prof. und Dr. J. Walerstein von Toronto University zum Instructur der Physik an der Purdne University ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie e. V.

Erster Vorsitzender: Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, Tristanstr. 22.

Zweiter Vorsitzender: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h., Dr. der Landwirtschaft E. h. Alwin Mittasch, I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.

Schatzmeister: Direktor Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld, Schellingstr. 1.

Geschäftsführer: Prof. Dr. Wilhelm Bachmann, Seelze bei Hannover Nr. 197.

Bankkonto: Dresdner Bank, Filiale Hannover: Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Schatzmeister Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Hannover-Kleefeld. Schellingstr. 1.

Postscheckkonto: Hannover Nr. 35334 Dir. Dr. phil., Dr.-Ing. E. h. Max Buchner, Schatzmeister der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie.

Gemäß § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen usw., welche sich beim Vorstand für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Dezember einschließlich) zu erheben.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Nr. 2477. Koch, Dr. F. K. V., 26a Acol Road, West Hampstead, London NW 6. (Faraday Society.)

„ 2478. Schaal, Dr.-Ing. Oskar, i. Fa. Brennerei- und Preßhefe-Fabrik Tornesch G. m. b. H., Tornesch (Holstein); durch Bachmann.

„ 2479. Chemisches Institut der Universität Köln, Claudiusstr. 1; durch Bachmann.

„ 2480. Goetze, Robert, Leipziger Glasinstrumentenfabrik, Leipzig C 1, Nürnbergerstr. 56; durch Bachmann.

Nr. 2481. Marx, Dr. Th., Frankfurt a. M.-Griesheim, Stroofstr. 14; durch Bachmann.

„ 2482. Kali-Industrie Aktiengesellschaft, Kassel. Postschließfach Nr. 292; durch Bachmann.

„ 2483. Fell Esq., E. J., Library of the Chemist's Club, 52 East 41st Street, New-York City, U.S.A. (Faraday Society.)

„ 2484. The Librarian, The University of Western Australia, Perth, W. Australia. (Faraday Society.)

„ 2485. Meredith, D., Electrolytic Zinc Co. of Australasia Ltd., Risdon, Tasmania. (Faraday Society.)

„ 2486. Pollitt, George Paton, D.S.O., M.Sc., Ph.D., Imperial Chemical House, Millband, London, S.W.; durch Bachmann.

Digitized by Google

Nr. 2487. Ecole de Chimie, de l'Université de Lausanne, Lausanne (Schweiz); durch Fichter.
„ 2488. Oesterle, Dipl.-Ing. Dr. K. M., Visp (Wallis); durch Kohlschütter.
„ 2489. Schlötter, Dr.-Ing. Max, Berlin SW. 68, Alte Jakobstr. 133; durch Bachmann.
„ 2490. National Research Council, S. P. Eagleson, Secy.-Treas., 79 Sussex St., Ottawa, Ontario, Canada. (A.E.S.)
„ 2491. Schmid, Privatdozent Dr. Erich, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87, Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung; durch Bachmann.
„ 2492. Lecke, cand. chem. Wilhelm, Göttingen, Hoher Weg 3; durch Manegold.
„ 2493. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft Chemische Fabriken, Berlin W 9, Linkstr. 25 (Fuggerhaus); durch Bachmann.
„ 2494. Houben, Oberregierungsrat, Prof. Dr. J., Berlin-Dahlem, Podbielski-Allee 70; durch Bachmann.
„ 2495. Herzfeld-Wuesthoff, Dr.-Ing. F., Berlin W 10, Margaretenstr. 8; durch Bachmann.
„ 2496. Loewe, Dr. Bernhard, Berlin W. 30, Motzstraße 18, Geschäftsadresse: Berlin-Südende, Mariendorferstr. 29; durch Bachmann.
„ 2497. Spengler, Dr. Oskar, Direktor des Instituts für Zucker-Industrie, Berlin N 65, Amrumerstraße 32; durch Bachmann.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 2537. Patterson, Dr. C. C., Research Laboratories General Electric Co., North Wembley, Middlesex.
„ 2538. Raikes, Prof. H. R., P. O. Box 1176, Johannesburg, South Africa.
„ 2539. Barker, Dr. S. G., Research Association, Torridon, Headingley, Leeds.
„ 2540. Bradshaw, Esq. F., Armstrong College, Newcastle-upon-Tyne.
„ 2541. Hammer, Miss H., Research Department, Messrs. Leeds & Northrup Co., 4901 Stenton Avenue, Philadelphia, Pa. U.S.A.
„ 2542. Woitinek, Dipl.-Ing. Hans, Breslau, Paulinenstraße 18.
„ 2543. Ellingham, Dr. H. J. T., Imperial College of Science and Technology, S. Kensington, London SW 7.
„ 2544. Lindner, Dipl.-Ing. Hans, Chemiker und Geschäftsführer der Karl Goldschmidtstelle, Berlin-Tempelhof, Hohenzollernkorso 38 I.

Adressenänderungen.

Nr. 2171. Bredemeier, Dr. Herbert, jetzt Wilhelmshaven, Prinz Heinrichstr. 141; früher Hildesheim, Brühl 36.
„ 2432. Schumacher, Dr. H. J., jetzt Department of Chemistry, University of Princeton, Princeton N.Y., U.S.A.; früher Berlin NW 7.
„ 2433. Gutsche, cand.-Ing. H., jetzt Breslau, Sadowastraße 67 I, l.; früher Gabitzstr. 70.
„ 2117. Wüst, Dr. Josef, jetzt München, Kurfürstenplatz 1a IV; früher Schwanthalerstr. 108/0.
„ 1893. Canaris, Generaldirektor Dr., jetzt in Fa. Henschel & Sohn, A.-G., Generaldirektion, Kassel, früher in Fa. I. A. Maffei A.-G., München.
„ 801. Gräfenberg, Dr. Leopold, jetzt Berlin W 15, Bayerische Str. 8 II; früher Köln-Lindenthal.

Zum Technischen Studium.

Aufsätze über das Studium an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Der Karlsruher Studentendienst e. V. hat soeben einen sehr wertvollen Führer unter obigem Titel herausgegeben. Das Heft stellt ein Auskunftsbuch für die Abiturienten dar, die ein technisches Studium ergreifen wollen.

Der Führer enthält auch einen Aufsatz über das Studium der Mathematik und Naturwissenschaften für Kandidaten des Höheren Lehramts, das an der Technischen Hochschule absolviert werden kann.

Wir möchten diesen Führer angelegentlichster Beachtung empfehlen.

Postanschrift: Karlsruhe i. B., Fasanenschlößle.

Transactions of the Faraday Society.

Vol. XXV. Part 11. November, 1929.

Contents.

The Effect of Addition Agents upon the Conductivity, Cathodic Polarisation and Grain Size of Deposits obtained from the Cell: $Cu/CuSO_4$, H_2SO_4/Cu. By B. Clark and E. O. Jones.

The Electro-Deposition of Silver from Argentocyanide Solutions. By Samuel Glasstone and Edward B. Sanigar.

Vapour Pressure and Heat of Dilution. — Part VI. — Heat of Dilution of Hydrochloric Acid, Sodium Hydroxide and Acetic Acid. By R. C. Payn and E. P. Perman.

Eingänge von Zeitschriften bei der Redaktion und Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

1. Biological Bulletin of the Marine Biological Laboratory. Vol. LVI, Juni 1929, No. 6.
do. Vol. LVII. Juli 1929, No. 1.

2. Bulletin of the Institute of Physical and Chemical Research. Vol. VIII. No. 10.

Hieraus ist zu erwähnen:

a) Adsorption Velocity of Water and Benzene Vapours. By Hajime Isobe and Shuichi Mori.

b) Adsorption of Gasoline and Benzene Vapour by Acidic Clay. By Hajime Isobe, Yoshiomi Endo and Itaro Kunisue.

c) A New Design of Cathode-Ray Oscillograph and its application to Piezo-Electric measurements. By Shumpei Watanabe.

3. Scientific Papers of the Institute of physical and chemical research. No. 196.

No. 204.

Raman Effect on orange substances. By Y. Fujioka.

No. 205. Slip-Bands of Compressed Aluminium Crystals. Part. I.-Distortion by single slipping and a tentative theory of work-hardening of metal. By K. Yamaguchi.

No. 206. Stark Effect for the spectral lines of chlorine, bromine and iodine. By K. Asagoe.

Mikrokosmos.

Zeitschrift für angewandte Mikroskopie, Mikrobiologie, Mikrochemie und mikroskopische Technik.

Die Chemische Fabrik.

Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker.

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.

Proceedings of the National Academy of Sciences, of the United States of America.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Erich Müller, Dresden. — Verlag Chemie, Berlin W 10, Corneliusstr. 3.
Druck von Oscar Brandstetter, Leipzig.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis von Band 35 (1929)

[Personen, Sachen, Bücherschau.]

A. Personen

Abel, E., Diskussion 715
— und J. Proisl, Gleichgewicht zwischen Stickstoff-Monoxyd, -Dioxyd und -Trioxyd 712
Afanasier, A. S., Einfluß des Lösungsmittels auf die elektromotorischen Kräfte der Silberhalogenidenketten 220
Ahmadi, Mahmudul Hasan und Hardwari Lal Tandon, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten 471
Arens, Hans und John Eggert, Wachstum des kolloiden Silbers in Gelatineschichten 728
Awsejewitsch, G. P., s. J. J. Shukoff

Badstübner, W., s. M. Trautz
Baur, Emil und H. Schnyder, Lackbildung und Baumwollefärbung 254
Bay, Zoltan und Werner Steiner, Aktiver Stickstoff 733
Bennewitz, Diskussion 680
Berend, E., s. E. Pietsch
Bertram, E., s. W. A. Roth
Beutler, H., Diskussion 625, 737
— und E. Rabinowitsch, Drehimpuls und Wirkungsquerschnitt bei chemischen Elementarprozessen 623
Biltz, H., Diskussion 715
Le Blanc, M. und R. Jäckh, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen beim Hindurchleiten des elektrischen Stromes 395
Bleyer, B., Theodor Paul zum Gedächtnis 61
Bodenstein, Max, Rolle der Gefäßwand bei Gasreaktionen 535
—, Diskussion 584
Böhm, F., s. J. Scheffer
Bonhoeffer, K. F., Diskussion 623
— und P. Harteck, Eigenschaften des Parawasserstoffes 621
Brode, J., Diskussion 715
Brodsky, A. E., Elektrochemie des Mercuroions 833
Bronn, J., Diskussion 623
Burgess, L. L., s. H. Freundlich
Burkhardt, A., s. G. Grube

van Campen, P., Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung 265
Cassel, Diskussion 599, 607
Centnerszwer, M., Einfluß der Säureanionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Aluminiums 695
—, Diskussion 700
Clusius, Diskussion 623
Coehn, Alfred, Nachweis von Protonen in Metallen 676
—, Richard Zsigmondy, Nekrolog 876
Cohen, Ernst, Metastabilität der Materie und unsere physikalischen „Konstanten" 620
—, Diskussion 620
Constable, F. Hurn, Kinetik der Hydrierung von Äthylen an einem Kupfer-Katalysator von gemessener Oberfläche 105

Dadieu, A., Chemisches und optisches Verhalten der reaktionsfähigen organischen Gruppen 283
von Dallwitz-Wegner, Richard, Galvanische Elektrizität und Kohäsionsdruck „Raumenergetik" 344
Deubel, August, s. Karl Jellinek
Dik, Hugo, Zersetzung des Wassers durch Ferrohydroxyd und die Entstehung des Wasserstoffs in den Kalisalzbergwerken 392
Droßbach, P., Berechnung der theoretischen Potentiale von Kalium und Natrium 95
Drotschmann, C., Braunstein-Salmiak-Reaktion 194
Drucker, Carl, Adsorption und Gasreibung 640
—, Diskussion 644
Duschnitz, B., Ludwig Wilhelm Gilbert und Alessandro Volta 822
—, Zum 100. Todestage des Sir Humphry Davy 467

Edwards, s. P. Simon
Eggert, John, s. Hans Arens
Eichler, Wolfgang, s. A. Lottermoser
Einecke, Erich, s. Kurt Fischbeck
Ekwall, Per, s. Erich Müller
von Elbe, Günther, s. Kurt Wohl
Essin, O., Elektrolyse mit Diaphragma 492
—, Elektrolytische Bildung des Natriumarsenats 234
Estermann, J., Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie 368
Eucken, A., Diskussion 623, 685

Fehér, F., s. A. Simon
Feitknecht, W., Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur 142
Feußner, Diskussion 584
Fichter, Fr., Neue Versuche über die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren 710
Fischbeck, Kurt, Auflockerungswärme und die Aktivierungswärme einiger Oxyde und Sulfide 607
—, Diskussion 610
— und Erich Einecke, Neue Methode, den Wassergehalt fester Stoffe, wie Braunkohle, zu bestimmen 765
Fischer, P., Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure 502
—, Diskussion 676
Flügge, Rudolf, s. Walter Kangro
Foerster, F., und K. Klemm, Beobachtungen über die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle 409
Fokin, A. S., s. Mark Rabinowitsch
Franck, Diskussion 584
Franke, Otto, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten. (Bemerkg. z. Ahmadi u. Tandon S. 471) 914
Frankenburger, Walter, Reaktionskinetik der heterogenen Katalysen 278
—, Diskussion 584, 589, 599, 625
—, s. A. Mittasch
— und K. Mayrhofer, Studien über atomar verteiltes Eisen 590
Fredenhagen, Karl und Oswald Th. Krefft, Elektrolytische Gewinnung des Fluors aus Kaliumfluorid-Schmelzen 670
Freundlich, H. und L. L. Burgess, Ein Fall von Adsorptionsrückgang 362
Fricke, R., Thermodynamisches Verhalten konzentrierter Lösungen 631
—, Diskussion 640

Gortikoff, V. M., s. J. J. Shukoff
Grimm, H. G., Diskussion 548, 567, 589, 605, 620, 728
Grube, Georg, Elektrochemisches Verhalten von Gold und Platin in salzsaurer Lösung 703
—, Diskussion 700, 709
— und A. Burkhardt, Elektrische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung und die Härte der Magnesium-Zink-Legierungen 315

Haber, F., Vier Bemerkungen über heterogene Katalyse 533

Digitized by Google

Hachihama, Yoshikazu, s. Kyasuke Nishizawa
Haebler, Herbert, s. Bernhard Neumann
Halla, F., Elektrolyse mittels Wellenstrom 838
Harbeck, P., s. K. F. Bonhoeffer
v. Hartel, Diskussion 685
Heinrich, Fr., s. Erich Müller
Helfer, J., s. Georg Grube
Herz, W., Raum der Molekeln 457
—, Verdampfungswärme und Oberflächenspannung 851
Hinnüber, J., Experimentelle Grundlagen der Passivitätstheorie (Zur voraufgehenden Arbeit von W. J. Müller) 95
Hock, L. und C. L. Nottebohm, Verbesserung an Thermostaten mit elektrischer Heizung 458
Hönig, Reinh., Tetraedertheorie des Kohlenstoffes 847
Hüttig, Gustav F., Diskussion 572
— und Emil Rosenkranz, Zur Kenntnis des ternären Systems $CaO/CO_2/SiO_2$ 308

Jäckh, R., s. M. Le Blanc
Jander, G. und O. Pfundt, Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und die Messung von Elektrolytwiderständen nach einer visuellen Methode 206
Jänecke, Ernst, Löslichkeit von Ammonbicarbonat in Wasser bis zum Schmelzpunkt 332
—, System H_2O, CO_2 und NH_3 716
—, Diskussion 728
Jellinek, Karl und August Deubel, Reduktionsgleichgewicht des Bleisulfids und die chemischen Konstanten von Schwefel und Schwefelwasserstoff 451
Jirgensons, Br., Allgemeine Prinzipien bei der Betrachtung von Oxydations - Reduktionsreaktionen und die Frage über das Wesen chemischer Bindung I. 352, II. 473, III. 477
Jirsa, Franz, Oxydation von Alkaliplumbit zu Plumbat durch Sinuswechselstrom. III. Mitteilg. 830
Jung, G., Alfred Coehn zum 65. Geburtstag 1

Kälberer, H., H. Mark und C. Schuster, Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsvorganges 600
Kangro, Walter und Rudolf Flügge. Einwirkung von Chlor auf Eisenoxyde 189
Kieser, Heinz, Problem der Bestimmung des Reifungskeimsilbers in photographischen Emulsionen 51
Kirejew, Valentin, Neue halbempirische Dampfdruckformel 217
Klemm, U., s. F. Foerster
Koenig, O. und E. Lange, Temperaturabhängigkeit der Elektrocapillarkurve des Quecksilbers 686
Kohlschnitter, V., Diskussion 584
Kotowski, A., s. E. Pietsch
Krefft, Oswald Th., Diskussion 676
—, s. Karl Fredenhagen
Kröger, M. und Wan-Nien Yao, Spannen und Entspannen von Kautschuklamellen, über die kritische Gleittemperatur und ihre Verschiebung durch Zusätze 358
Kruyt, H. R., Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse 539
Kubelka, Paul, Allgemeine Formulierung des Phasengesetzes 335

Lange, E., Diskussion 620
—, s. O. Koenig
— und J. Monheim, Berechnung der integralen und differentialen Lösungs- und Verdünnungswärmen des KCl und der Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung 29
Lewis, Bernard, Diskussion 652, 737
— und H. J. Schumacher, Thermische Reaktion zwischen Brom und Ozon 648
Libina, D. M., s. J. G. Schtscherbakow
Liebreich, E. und W. Wiederholt, Stromdichtespannungskurven im Reststromgebiet 367
van Liempt, Diskussion 620
London, F., Quantenmechanische Deutung des Vorgangs der Aktivierung 552
—, Diskussion 555
Lottermoser, A., Katalyse des Hydroperoxyds durch Wolfram 610
Lühr, Franz, s. Fritz Weigert
Lüke, J., s. R. Fricke
Luz, G., s. Georg Grube

Magnus, A., Rich. Lorenz, Nekrolog 815
—, Diskussion 602
Maiser, G. L., s. E. Wedekind
Manke, Günther, s. Bernhard Neumann
Mark, H., Diskussion 572, 589, 602
—, s. H. Kälberer
Markert, Hans, s. Erich Müller
Masing, Diskussion 631
Mayrhofer, H., s. W. Frankenburger
Meidinger, Walter, Bromierung des Benzols unter Mitwirkung des Lichtes als Katalysator 738
Mittasch, A., Aktivator, Promotor oder Verstärker? 96
— und W. Frankenburger, Geschichtliche Entwicklung und Theorie der Ammoniakkatalyse 920
Monheim, J., s. E. Lange
Müller, Erich und Per Ekwall, Zur Theorie der elektrolytischen Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen 84
— und Kurt Schwabe, Aufnahmefähigkeit der Platinmetalle für Wasserstoff 165
— und J. Stscherbakow, Theorie der Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Chromsäurelösungen III. 222
—, Hans Markert und Fr. Heinrich, Befreiung der Luft von Kohlensäure durch elektrolytische Überführung 3
—, Friedrich, Diskussion 709
—, Robert, Elektromotorisches Verhalten des Aluminiums und seiner Amalgame 240
Müller, Robert, Passivitätstheorie 459
—, W. J., Experimentelle Grundlagen der Passivitätstheorie 93
—, Kinetik der Passivitätserscheinungen 656
—, Diskussion 669, 700, 709
Mutaftschier, Z. C., Verhalten des Eisens gegenüber Salpetersäure 861
—, s. F. N. Stranski

Negelein, Erwin, s. Otto Warburg
Nernst, W., Diskussion 620, 640
Neumann, Bernhard, Reaktionsmechanismus beim Schwefelsäurekontaktprozeß und die Wirkungsweise der Aktivatoren 42
— und Herbert Haebler, Hydrate des Chlorkalks 909
— und Günther Manke, Katalytische Oxydation des Cyanwasserstoffs 751
Nishizawa, Kyasuke und Yoshikazu Hachihama, Phasentheoretische Untersuchung über die Entzuckerung der Melasse. I. Mitteilung 385
Nord, F. F. und J. Weichherz, Kinetik der Zellgärung vom Standpunkt einer Reaktion im geschlossenen Raum 612
Nottebohm, C. L., s. L. Hock

Oesterle, K. M., Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster elektrolytischer Nickelschichten 505

Perschke, W., Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer Flüssigkeit 13
—, Beziehung zwischen der spezifischen Drehung und dem Berechnungsexponenten einer Lösung 17
Pfundt, O., s. G. Jander
Pietsch, E., Aktivator, Promotor oder Verstärker 366
—, Diskussion 584
—, s. G.-M. Schwab
—, A. Kotowski und Frl. G. Berend, Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktionen 582
Plotnikow, J., Apparatur für starkes ultraviolettes und ultrarotes Licht und über das Photographieren mit Wärmestrahlen 434
—, Meßmethode des Luminiscenzlichtes 432
Polanyi, M., Betrachtungen über den Aktivierungsvorgang an Grenzflächen 561
—, Grundlagen der Potentialtheorie der Adsorption 431
—, Diskussion 584, 599
Proisl, J., s. E. Abel

Querengässer, Hugo, Elektrisches Leitvermögen von Salzdämpfen 199
—, — (Nachtrag) 459
Quittner, F., Diskussion 627

Rabinowitsch, E., s. H. Beutler
—, Mark und A. S. Fokin, Elektrolytische Methode zur Analyse von Nitraten 18
Ray, Satyendra, Durchgang des elektrischen Stromes durch eine Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe 89

Digitized by Google

Ray, Sadyendra, Höhere Werte von e/m, erhalten mit einer Thomson-Vakuumröhre 209
—, Notiz über die Hittorfsche Auffassung der elektrolytischen Stromleitung 469
Reichinstein, D., Diskussion 542, 644, 669, 700
Reihlen, J., Diskussion 610
Reinhold, H., Thermolyse fester Stoffe (Ludwig-Soret-Phänomen) 627
—, Diskussion 631
Reinicke, Richard, Neue quantitative Betrachtungen über die Gestalt des Benzolringes sowie über die Stellung seiner sechs Wasserstoffatome 780
—, Nachtrag zur Lösung des Benzolringproblems 877
—, Neue quantitative Betrachtungen über aus der Raumgittervorstellung abgeleitete besondere Atomformen als Ursache für das räumliche Zusammentreten zu Molekül- und Kristallverbänden. II. Sauerstoff und doppeltgebundener Kohlenstoff 880; III. Stickstoff 895
Riediger, Otto, Verletzung des Ohmschen Gesetzes durch Wechselströme in Stromkreisen, die Kapazität und Widerstand enthalten. (Bemerkg. z. Ahmadi und Tandon S. 471) 918
Rosenkranz, Emil, s. Gustav F. Hüttig
Roth, W. A., Thermometrisch verfolgbare monomolekulare Reaktion in wäßriger Lösung 186
—, und E. Bertram, Messung der spezifischen Wärmen von metallurgisch richtigen Stoffen in einem größeren Temperaturintervall mit Hilfe von zwei neuen Calorimetertypen 297
Roudnick, J., Abscheidung des Chroms aus wäßrigen Lösungen der Chromsäure 249
Rüdel, Otto, Phasenregel und Eulerscher Kantensatz 54
Ruhemann s. F. Simon
Rupp, E., Nachweis adsorbierter Schichten mit Elektronenwellen 586
—, Diskussion 589
Ryschhewitsch, Diskussion 584

Schall, C., Diskussion 709
— und Ch. Thieme-Wiedtmarckter, Anodisches Nickel-(Kobalt-)Triacetat und Kolbes Reaktion 337
Scheffer, J. und F. Böhm, Reduktionspotential des Thiosulfates 484
Scheibe, G., Zusammenhänge der Potentiale der Halogenionen und ihrer Ultraviolettabsorption in wäßriger Lösung 701
Schikorr, G., Reaktionen zwischen Eisen, seinen Hydroxyden und Wasser 65
—, System Eisen-Wasser 62
Schmidt, Hildegard, s. G.-M. Schwab
Schmyder, H., s. Emil Baur
Schultze, G., Diskussion 737
Schumacher, H. J. Diskussion 652, 715
Schumacher, H. J., s. Bernard Lewis
— und G. Sprenger, Nitrylchlorid: Bildung und thermischer Zerfall 953
Schuster, C., s. H. Kälberer 654
Schwab, Georg-Maria, Diskussion 584, 607
— und Hildegard Schmidt, Neuere Messungen über katalytischen Ammoniakzerfall 605
— und E. Pietsch, Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments 573
— —, Topochemie der Kontakt-Katalyse 135
Schwabe, Kurt, s. Erich Müller
Shukoff, J. J. und G. P. Awsejewitsch, Methodik der Wasserstoffionenkonzentrationsbestimmung mittels der Antimonelektrode 349
— und V. M. Gortikoff, Anwendung von Antimonelektroden auf die Differentialtitration von wäßrigen und alkoholischen Lösungen 853
Simon, A. und F. Fehér, Neue Methode zur Messung kleiner Drucke mit Fernanzeige 162
—, F., Untersuchungen über die Schmelzkurve des Heliums 618
—, Diskussion 620
Skaupy, Franz, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- und Erdalkaliamalgamen usw. 862
Smehal, Adolf, Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse 567
— Diskussion 548, 572, 584, 627
Söllner, Karl, Elektrostenolyse und elektrolytische Prozesse an Membranen 789
Somló, F., Elektolytische Reduktion der Benzoesäure 264
— Elektrolytische Reduktion einiger aromatischer Carbonsäuren 769
Sprenger, G., s. H J. Schumacher
Stachorsky, K. M., Oberflächenspannung binärer flüssiger aus einem assoziierten und einem nichtassoziierten Komponenten bestehender Mischungen 185
Stålhane, Bertil, Systeme aus Boraten und Halogensalzen des Natriums im Schmelzfluß 486
Steiner, Werner, Diskussion 737
—, s. Zoltan Bay
Stern, O., Diskussion 555
Stranski, J. N. und Z. C. Mutaftschiew, Passivitätsfrage der Metalle 393
Stscherbakow, J., s. Erich Müller
— und D. M. Libina, Elektrolytische Darstellung von Hydroxylamin 70
— —, — II. 826
Suhrmann, Rud., Änderung des elektrischen Zustandes von Metalloberflächen durch Beladen mit H^+-Ionen und durch Elektronenbombardement 681
—, Diskussion 680 685
Swinne, Diskussion 685
von Szelényi, Géza, System: o-Kresol-Methylalkohol-Wasser 33

Tammann, G., Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften, insbesondere von Metallen 21
Tammann, G., Diskussion 680
Tanaka, S., Elektrolytische Oxydation des Methylalkohols in alkalischer Lösung 38
Tandon, Hardwari Lal, s. Mahmudul Hasan Ahmadi
Taylor, Hugh S., Aktive Stellen an Katalysatoren 542
—, Diskussion 548
Thiel, A, Diphenylamin und Diphenylaminblau 274
—, Phänomen der Veränderung von Indicatorfärbungen an Grenzflächen 266
Thieme-Wiedtmarckter, Ch., s. C. Schall
Tiede, E., Diskussion 737
Traube, J., Stabilität des Submikrons, Kristallösung und Kristallbildung 626
—, Diskussion 627
Trautz, M., August Friedrich Horstmann, Nekrolog 875
—, Beiträge zur Chemie des Schwefels. I. Zur Kenntnis des Systems Schwefel-Chlor 110
— und W. Badstübner, Dampfdrucke und Verdampfungswärmen des Eisenpentacarbonyls $Fe(CO)_5$ 799
Tretjakov, W., Allgemeines Verdünnungsgesetz und der Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation 440

Ulmann, Max, Elektronentheoretische Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols 268

Volmer, M., Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse 555
—, Diskussion 572, 584

Walden, Diskussion 625, 640
Wan-Nien Yao, s. M. Kröger
Warburg, Otto, Chemische Konstitution des Atmungsferments 549
— und Erwin Negelein, Fermentproblem und Oxydation in der lebendigen Substanz 928
v. Wartenberg, Diskussion 676
Wedekind, E. und G. L. Maiser, Rotationsdispersion optisch-aktiver Ammoniumsalze 438
Weichherz, J., s. P. F. Nord
Weichselfelder, Diskussion 600
Weigert, Fritz und Franz Lühr, Bestimmung des Reifungssilbers in photographischen Emulsionen 209
Weißberger, Arnold, Diskussion 700
Wibaut, J. P., Anlagerung von gasförmigem Halogenwasserstoff an ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Einfluß von Kontaktsubstanzen 602
—, Diskussion 605
Wiederholt, W., s. E. Liebreich
Wietzel, R., Diskussion 599
Wilkins, F. J., Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur 500
Wittand, W., s. M. Centnerszwer
Wohl, Kurt, Diskussion 644

Digitized by Google

Wohl, Kurt und Günter v. Elbe, Mittel zur Verhinderung von Wärmeverlusten bei Gasexplosionen und seine Verwertung zur Neubestimmung der spezifischen Wärme des Wasserdampfes 644

Zeise, H., Adsorption von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie 426
Zintl, Diskussion 652
Zisch, Diskussion 584

B. Sachen

Adlineation, Nachweis durch topochemische Reaktionen, Pietsch, Kotowsky und Berend 582
Adsorption, Grundlagen der Potentialtheorie der, Polanyi 431
— und Gasreibung, Drucker 640
— von Gasen und Dämpfen und die Langmuirsche Theorie, Zeise 426
Adsorptionsrückgang, ein Fall von, Freundlich und Burgeß 362
Adsorptionsschicht, molekulare Orientierung in der, Kruyt, 539
Adsorptionsvorgang, Beiträge zu dessen Kenntnis, Kälberer, Mark und Schuster 600
Aktivator, Promotor oder Verstärker, Mittasch 96
— — —, Pietsch 366
Aktive Stellen an Katalysatoren, Taylor 542
Aktivierungsvorgang an Grenzflächen, Polanyi 561
Aktivierungsvorgang, quantenmechanische Deutung, London 552
Aktivierungswärme einiger Oxyde und Sulfide, Fischbeck 607
Aktivzentren, heterogene Katalyse, Smekal 567
Alkaliamalgamen, Konzentrationsverschiebungen in, Skaupy 862
Alkaliplumbit, Oxydation zu Plumbat durch Sinuswechselstrom, Jirsa 830
Aluminium, Lösungsgeschwindigkeit, Einfluß der Säureanionen auf, Centnerszwer 695
— und seine Amalgame, elektromotorisches Verhalten, R. Müller 240
Amalgamen, Konzentrationsverschiebungen in verdünnten Alkali- oder Erdalkali bei Stromdurchgang, Le Blanc und Jäckh 395
Ammonbicarbonat, Löslichkeit in Wasser bis zum Schmelzpunkt, Jänecke 332
Ammoniak, H_2O, CO_2, über das System, Jänecke 716
Ammoniakkatalyse, geschichtliche Entwicklung und Theorie, Mittasch und Frankenburger 920
Ammoniakzerfall, katalytischer, Schwab und Schmidt 605
Ammoniumsalze, Rotationsdispersion, Wedekind und Maiser 438
Antimonelektrode, Anwendung auf Differentialtitration, Shukoff und Gortikoff 853
—, Bestimmung der H-Ionenkonzentration mit, Shukoff und Awsejewitsch 349
Arsenat des Natriums, elektrolytische Bildung, Essin 234
Äthylen, Kinetik seiner Hydrierung, Constable 105
Atmungsferment, chemische Konstitution, Warburg 549
Auflockerungs- und Aktivierungswärme einiger Oxyde und Sulfide, Fischbeck 607

Baumwollefärbung und Lackbildung, Baur und Schnyder 254
Benzoësäure, elektrolytische Reduktion, Somló 264
Benzol, Bromierung mit Licht als Katalysator, Meidinger 738
—, elektronentheoretische Deutung, Ulmann 268
Benzolring, Betrachtungen über Gestalt und über Stellung seiner Wasserstoffatome, Reinicke 780
—-problem, Nachtrag, Reinicke 877
Bindung, chemische, Wesen, Jirgensons 352
Bleisulfid, Reduktionsgleichgewicht, Jellinek und Deubel 451
Boraten und Halogensalzen, des Natriums, Systeme aus, im Schmelzfluß, Stålhane 486
Braunkohle, Wasserbestimmung in, Fischbeck und Einecke 765
Braunstein-Salmiak-Reaktion, Drotschmann 194
Brechungsexponent einer Lösung, Beziehung zur spezifischen Drehung, Perschke 17
Brom und Ozon, thermische Reaktion zwischen, Lewis und Schumacher 648
Bromierung des Benzols mit Licht als Katalysator, Meidinger 738
Bücherschau 57, 100, 155, 213, 376, 522, 806, 866, 938
Bunsen-Gesellschaft, Deutsche, 34. Hauptversammlung, Ankündigung 1, 61, 105
Tagesordnung 261
Ansprachen 527
Vorträge 533
Bericht des Vorstandes 741
Geschäftliche Sitzung 743

Calorimeter, zwei neue Typen, zur Messung der spez. Wärmen in größerem Temp.-Intervall, Roth und Bertram 297
$CaO/CO_2/SiO_2$, zur Kenntnis des ternären Systems, Hüttig und Rosenkranz 308
Carbonsäuren, aromatische, elektrolytische Reduktion, Somlo 769
Chemische Bindung, Wesen der, Jirgensons 473, 477
Chemisches und optisches Verhalten reaktionsfähiger, organischer Gruppen, Dadieu 283
Chlor, Wirkung auf Eisenoxyde, Kangro und Flügge 189
Chlorkalk, Hydrate, Neumann und Haebler 909
Chlor-Schwefel, zur Kenntnis des Systems, Trautz 110
Chrom, Abscheidung aus wäßrigen Chromsäurelösungen, E. Müller und Stscherbakow 222
—, — — —, Roudnick 249
—, Theorie der elektrolytischen Abscheidung aus wäßrigen Chromsäurelösungen, E. Müller und Ekwall 84
Coehn, Alfred, zum 65. Geburtstag, Jung 1
Cooper-Hewitt-Quecksilberlampe, Durchgang des elektrischen Stromes, Ray 89
Cyanwasserstoff, katalytische Oxydation, Neumann und Manke 751

Dampfdruckformel, neue halbempirische, Kirejew 217
Davy, Humphry, zum 100. Todestage, Duschnitz 467
Deutsche Bunsen-Gesellschaft, siehe Bunsen-Gesellschaft
Diaphragma, Elektrolyse mit, Essin 492
Diphenylamin und Diphenylaminblau, Thiel 274
Diphenylaminblau und Diphenylamin, Thiel 274
Diskussionen zu den Vorträgen auf der 34. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 542, 548, 555, 567, 572, 584, 589, 599, 602, 605, 607, 610, 620, 623, 625, 627, 631, 640, 644, 652, 669, 676, 680, 685, 700, 709, 715, 728, 727.
Dissoziation, elektrolytische und Verdünnungsgesetz, Tretjakov 440
Drehimpuls und Wirkungsquerschnitt bei chemischen Elementarprozessen, Beutler und Rabinowitsch 623
Drehung, spezifische, Beziehung zum Brechungsexponenten einer Lösung, Perschke 17
Drucke, Messung kleiner, mit Fernanzeige, Simon und Fehér 162

Eisen, Reaktionen mit seinen Hydroxyden und Wasser, Schikorr 65
—, Studien über atomar verteiltes, Frankenburger und Mayrhofer 590
—, Verhalten gegen Salpetersäure, Mutaftschiew 861
Eisenoxyde, Wirkung von Chlor auf, Kangro und Flügge 189
Eisenpentacarbonyl, Dampfdrucke und Verdampfungswärmen, Trautz und Badstübner 799
—-Wasser, das System, Schikorr 62
Elektrizität, galvanische, und Kohäsionsdruck, v. Dallwitz-Wegner 344
Elektroanalyse der Nitrate, Rabinowitsch und Fokin 18
Elektrokapillarkurve des Quecksil-

Digitized by Google

bers, Temperaturabhängigkeit, Koenig und Lange 686
Elektrolytwiderstände, Messung nach visueller Methode, Jander und Pfundt 206
Elektronentheoretische Deutung organischer Verbindungen speziell des Benzols, Ulmann 268
Elektronenwellen, als Nachweis adsorbierter Schichten, Rupp 586
Elektrostenolyse an Membranen, Söllner 789
Emulsionen, photographische, Bestimmung des Reifungskeimsilbers, Kieser 51
—, —, Bestimmung des Reifungssilbers, Weigert und Lühr 209
e/m-Werte, mit Thomson-Vakuumröhre, Ray 209
Entzuckerung der Melasse, Phasentheoretisches, Nishizawa und Hachihama 385
Erdalkaliamalgamen, Konzentrationsverschiebungen in, Skaupy 862
Eulerscher Kantensatz und Phasenregel, Rüdel 54

Fermentproblem und Oxydation in der lebenden Substanz, Sammelreferat, Warburg und Negelein 928
Fernanzeige bei Messung kleiner Drucke, Simon und Fehér 162
Ferrohydroxyd, Wasserzersetzung durch, Ditz 392
Fluor, elektrolytische Gewinnung, Fredenhagen und Krefft 670
Flüssigkeit, Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten einer, Perschke 13

Gasexplosionen, Mittel zur Verhinderung von Wärmeverlusten bei, Wohl und v. Elbe 644
Gasreaktionen, Rolle der Gefäßwände bei, Bodenstein 535
Gasreibung s. Adsorption 640
Gefäßwände, Rolle bei Gasreaktionen, Bodenstein 535
Gilbert, Ludwig Wilhelm und Volta, Alessandro, Duschnitz 822
Gleittemperatur, kritische und Verschiebung durch Zusätze bei Kautschuklamellen, Kröger und Wan-Nien Yao 358
Gold und Platin, elektrochemisches Verhalten in salzsaurer Lösung, Grube 703
Grenzflächen, Aktivierungsvorgang an, Polanyi 561

Halogenionen, Zusammenhänge ihrer Potentiale und Ultraviolettabsorption in wäßriger Lösung, Scheibe 701
Halogenwasserstoff, Anlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Einfluß von Kontaktsubstanzen, Wiebaut 602
Hauptversammlung, 34., s. Bunsen-Gesellschaft
Helium, Schmelzkurve, Simon 618
Hochschul- und Personalnachrichten 59, 159, 214, 295, 382, 463, 524, 749, 813, 872, 941
Horstmann, August Friedrich, Nekrolog, Trautz 875
Hydrierung von Äthylen, Kinetik, Constable 105
Hydroperoxyd, Katalyse durch Wolfram, Lottermoser 610
Hydroxylamin, elektrolytische Darstellung, Stscherbakow u. Libina 70
—, — — II, Stscherbakow und Libina 826

Indikatorfärbung, Veränderung an Grenzflächen, Thiel 266

Kalisalzbergwerke, Entstehung des Wasserstoffs in, Ditz 392
Kalium, Berechnung des theoretischen Potentials, Drofsbach 95
Kaltbearbeitung, Einfluß auf die chemischen Eigenschaften, Tammann 21
Katalysator, Hydrierung von Äthylen an einem, Constable 105
Katalysatoren, aktive Stellen an, Taylor 542
Katalysatorwirkung, Lokalisierung, Schwab und Pietsch 573
Katalyse, heterogene, Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der, Volmer 555
—, —, Kristallbaufehler und Aktivzentren bei, Smekal 567
—, —, molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht, Kruyt 539
—, —, Reaktionskinetik, Frankenburger 278
—, —, Vier Bemerkungen über, Haber 533
—-Kontakt, zur Topographie der, Schwab und Pietsch 135
Kautschuklamellen, Spannen und Entspannen, Kröger und Wan-Nien Yao 358
Keimbildung und -Wirkung, Spezialfälle heterogener Katalyse, Volmer 555
Kohäsionsdruck und galvanische Elektrizität, v. Dallwitz-Wegener 344
Kohlensäure, Befreiung der Luft von, durch elektrische Überführung, E. Müller, Markert und Heinrich 3
—, H_2O, NH_3, über das System, Jänecke 716
Kohlenstoff, Beitrag zur Tetraedertheorie von, Hönig 847
Kohlenwasserstoffe, Anlagerung von Halogenwasserstoff an ungesättigte, Einfluß von Kontaktsubstanzen, Wibaut 602
Kolbes Reaktion, Schall und Thieme-Wiedtmarckter 337
Konduktometrische Titrationen, visuelle Methode, Jander und Pfundt 206
Kontaktkatalyse, zur Topochemie der, Schwab und Pietsch 135.
Kontaktprozeß der Schwefelsäurebildung, Neumann 42
o-Kresol-Methylalkohol-Wasser, System, Szelényi 33
Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse, Smekal 567
Kristallösung und -Bildung, Traube 626
Kupfer, Oxydation bei hoher Temperatur, Feitknecht 142
—, — —, Wilkins 500

Lackbildung und Baumwollefärbung, Baur und Schnyder 254
Legierungen, Lösungsgeschwindigkeit in Salzsäure, Fischer 502
Leitfähigkeitstitrationen bzw.-messungen, visuelle Methode, Jander und Pfundt 206
Leitvermögen, elektrisches von Salzdämpfen, Querengässer 199, 459
Lorenz, Richard, Nekrolog, Magnus 815
Lösungen, konzentrierte, thermodynamisches Verhalten, Fricke 631
Lösungsgeschwindigkeit der Legierungen in Salzsäure, Fischer 502
Lösungswärmen des KCl, Berechnung, Lange und Monheim 29
Ludwig-Soret-Phänomen s. Thermolyse 627
Luft, Befreiung von Kohlensäure durch elektrische Überführung, E. Müller, Markert und Heinrich 3
Luminescenzlicht, Meßmethode, Plotnikow 432

Magnesium-Zink-Legierung, elektrische Leitfähigkeit, thermische Ausdehnung, Härte, Grube und Burkhardt 315
Melasse, Entzuckerung der, Phasentheoretisches, Nishizawa und Hachihama 385
Membranen, Elektrostenolyse an, Söllner 789
Mercuroion, seine Elektrochemie, Brodsky 833
Metalle, Einfluß der Kaltbearbeitung auf die Eigenschaften der, Tammann 21
—, Form der elektrolytisch abgeschiedenen, Foerster und Klemm 409
Metalloberflächen, Änderung des elektrischen Zustandes von, durch Beladen mit H-Ionen und Elektronenbombardement, Suhrmann 681
Metastabilität der Materie und unserer physikalischen Konstanten, Cohen 620
Methylalkohol, elektrolytische Oxydation, Tanaka 38
— im System mit o-Kresol und Wasser, Szelényi 33
Molarwärmen von KCl-Lösungen in großer Verdünnung, Lange und Monheim 29
Molekel, ihr Raum, Herz 457
Molekül- und Kristallverbände, Raumgittervorstellungen, Reinicke 880
Monomolekulare Reaktion, thermometrisch verfolgbare, Roth 186

Nachrichtenteil 59, 103, 158, 214, 294, 381, 462, 524, 812, 870, 940
Natrium, Berechnung des theoretischen Potentials, Drofsbach 95
Nickel-(Kobalt)-Triacetat, anodisches, Schall und Thieme-Wiedtmarckter 337

Digitized by Google

Nickelschichten, elektrolytische, Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster, Oesterle 505
Nitrate, elektrolytische Methode zu ihrer Analyse, Rabinowitsch und Fokin 18
Nitrylchlorid, Bildung und thermischer Zerfall, Schumacher und Sprenger 653

Oberflächenspannung flüssiger aus assoziierten und nicht assoziierten Komponenten bestehenden Mischungen, Stachorsky 185
— und Verdampfungswärme, Herz 851
Ohmsches Gesetz, Verletzung durch Wechselströme, Ahmadi und Tandon 471
— —, Verletzung durch Wechselströme, zwei Bemerkungen zur Arbeit von Ahmadi und Tandon, Franke und Riediger 914
Optisches und chemisches Verhalten reaktionsfähiger organischer Gruppen, Dadien 283
Organische Gruppen, reaktionsfähige, chemisches und optisches Verhalten, Dadien 283
— Säuren, Salze, Elektrolyse, Fichter 710
Oxydation, elektrolytische von Methylalkohol, Tanake 38
Oxydations-Reduktions-Reaktionen, Allgemeine Prinzipien bei Betrachtung von, Jirgensons 473, 477
— und Wesen chemischer Bindung, Jirgensons 352
Oxyde, Aktivierungswärme, Fischbeck 607
Ozon und Brom s. Brom 648

Para-Wasserstoff, Eigenschaften, Bonhoeffer und Harteck 621
Passivität der Metalle, Stranski und Mataftschiew 393
Passivitäts-Erscheinungen, Kinetik, Müller 656
Passivitätstheorie, Bemerkung zur Diskussion über, R. Müller 459
—, experimentelle Grundlagen, Hinnüber 95
— — —, W. J. Müller 93
Paul, Theodor, Zum Gedächtnis von, Bleyer 61
Phasengesetz, allgemeine Formulierung, Kubelka 335
Phasenregel und Eulerscher Kantensatz, Rüdel 54
Photographische Emulsionen, Bestimmung des Reifungskeimsilbers, Kiefer 51
Physikalische Konstanten, Beziehungen zwischen den, einer Flüssigkeit, Perschke 13
Platin und Gold, elektrochemisches Verhalten in salzsaurer Lösung, Grube 703
Platinmetalle, Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, E. Müller und Schwabe 165
Plumbat, Oxydation von Alkaliplumbit zu, durch Sinuswechselstrom, Jirsa 830
Plumbit s. Alkaliplumbit
Potentiale, Berechnung der theoretischen, von Kalium und Natrium, Drossbach 95
Promotor s. Aktivator
Protonen, Nachweis in Metallen, Coehn 676

Quantenmechanische Deutung des Aktivierungsvorgangs, London 552
Quecksilber, Elektrokapillarkurve, Koenig und Lange 686
Quecksilberlampe, Cooper-Hewitt-, Durchgang des elektrischen Stromes, Ray 89

Radioaktive Methoden in der physikalischen Chemie, Estermann 368
Raumenergetik, v. Dallwitz-Wegner 344
Raumgitter, Vorstellungen über, Reinicke 880
Reaktion, monomolekulare, thermometrisch verfolgbare, Roth 186
Reaktionskinetik der heterogenen Katalyse, Frankenburger 278
Reduktion, elektrolytische, aromatischer Carbonsäuren, Somlo 769
Reifungskeimsilber, Bestimmung in photographischen Emulsionen, Kieser 51
Reifungssilber, Bestimmung in photographischen Emulsionen, Weigert und Lühr 209
Reststromgebiet, Stromdichte-Spannungskurven im, Liebreich und Wiederholt 367
Rotationsdispersion optisch-aktiver Ammoniumsalze, Wedekind und Kaiser 438

Salmiak-Braunsteinreaktion, Drotschmann 194.
Salzdämpfe, elektrisches Leitvermögen, Querengässer 199, 459
Sammelreferate 368, 928
Säuren, Salze organischer, Elektrolyse, Fichter 710
Schwefel, Beiträge zur Chemie, Trautz 110
—, chemische Konstanten, Jellinek und Deubel 451
Schwefel-Chlor, zur Kenntnis des Systems, Trautz 110
Schwefelsäurekontaktprozeß, Reaktionsmechanismus, Neumann 42
Schwefelwasserstoff, chemische Konstanten, Jellinek und Deubel 451
Silber, Wachstum des kolloiden, in Gelatineschichten, Arens und Eggert 728
Silberhalogenidketten, Einfluß des Lösungsmittels auf deren E. K., Afanasiew 220
Sinuswechselstrom, Oxydation von Alkaliplumbit zu Plumbat durch, Jirsa 830
$SiO_2/CO_2/CaO$, zur Kenntnis des ternären Systems, Hüttig und Rosenkranz 308
Stickstoff, aktiver, Bay und Steiner 733
Stickstoffoxyde, Gleichgewicht, Abel und Proisl 712
Stromdichtespannungskurven im Reststromgebiet, Liebreich und Wiederholt 367
Stromleitung, elektrolytischen, Notiz über die Hittorfsche Auffassung der, Ray 469
Submikrons, Stabilität des, Traube 626
Sulfide, Aktivierungswärme, Fischbeck 607

Tetraedertheorie des Kohlenstoffs, Hönig 847
Thermolyse fester Stoffe, Reinhold 627
Thermostaten, Verbesserung mit elektrischer Heizkraft, van Campen 265
—, Verbesserung mit elektrischer Heizung, Hock und Nottebohm 458
Thiosulfat, Reduktionspotential, Scheffer und Bohm 484
Thomson-Vakuumröhre, e/m-Werte mit, Ray 209
Topochemische Reaktionen als Nachweis der Adlineation, Pietsch, Kotowski und Berend 582

Ultrarotes und -violettes Licht, Apparatur für starkes, Plotnikow 434

Verdampfungswärme u. Oberflächenspannung, Herz 851
Verdünnungsgesetz und Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation, Tretjakov 440
Verdünnungswärmen des KCl, Berechnung, Lange und Monheim 29
Vereinsnachrichten 59, 159, 214, 295, 382, 463, 525, 750, 813, 873, 941
Versammlungen und Versammlungsberichte 59, 158, 214, 294, 381, 462, 524, 748, 812, 870, 940
Verschiedenes 216
Verstärker s. Aktivator
Volta, Alessandro und Gilbert, Ludwig Wilhelm, Duschnitz 822

Wärme, spezifische, Messung metallurgisch wichtiger Stoffe, Roth und Bertram 297
Wärmestrahlen, Photographieren mit, Plotnikow 434
Wasser, CO_2, NH_3, über das System, Jänecke 716
—, Zersetzung durch Ferrohydroxyd, Ditz 392
Wasserdampf, Neubestimmung der spez. Wärme, Wohl und v. Elbe 644
Wassergehalt fester Stoffe, Bestimmung, Fischbeck und Einecke 765
Wasserstoff, Aufnahme durch Platinmetalle, E. Müller und Schwabe 165
—, Entstehung in Kalisalzbergwerken, Ditz 392
Wasserstoffionen, Bestimmung der Konzentration mit Antimonelektrode, Shukoff und Awsejewitsch 349

Digitized by Google

Wellenstrom, Elektrolyse mittels, Halla 838
Wirkungsquerschnitt und Drehimpuls bei chemischen Elementarprozessen, Beutler und Rabinowitsch 623
Zeitschriftenschau 54, 97, 152, 211, 291, 374, 460, 519, 745, 802, 863, 935
Zellgärung, Kinetik, Nord und Weicherz 612
Zink Magnesium-Legierung s. Magnesium-Zink
Zsigmondi, Richard, Nekrolog, Coehn 876

C. Bücherschau

Abderhalden, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden:
Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 1, Lfg. 244 101
Abt. II, Teil 2, Heft 6, Lfg. 245 101
Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 2, Lfg. 254 101
Abt. II, Teil 2, Heft 7, Lfg. 258 101
Abt. III, Teil A, Heft 6, Lfg. 261 101
Academicus, s. A. Köhler
A.E.G. Säurefester Hartgummi 155
— Technischer Jahresbericht 1928 213

Berl, E., s. A. Euchen
Blitz, Heinrich, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. 15. bis 17. Aufl. 155
— Qualitative Analyse anorganischer Substanzen, 11. u. 12. Aufl. 155
Blasdale, Walter C., The Fundamentals of Quantitative Analysis 807
Bottlinger, K. F., s. Wien-Harms-Lenz
Brockman, C. J., Electro-organic chemistry 58
Buchholtz, H., Beiträge zur Kenntnis des Siliziumbaustahles. Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke Aktiengesellschaft Dortmund. Herausgegeben v. E. H. Schulz. 938

Chemische Fabrik, Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker 213
Clark Mansfield, United States Public Health Service. Studies on Oxidation-Reduction I—X 807
Contemporary Developments in Chemistry 377
Cordier, Victor, Die chemische Zeichensprache einst und jetzt 867

Dammer, O., Chemische Technologie der Neuzeit; herausgegeben von Franz Peters. 2. Aufl., 10. Lfg. (II. Bd., 1. bis 12 Bogen) 940
Demag-Aktiengesellschaft · Demag-Nachrichten 213
Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München. III. Bericht über die Tätigkeit der Anstalt 213
Deutsche Metallindustrie-Zeitung 213
Diels, Otto, Einführung in die organische Chemie, 6. Aufl. 867
Dierbach s. Waeser
Doelter, C. und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 11—14 (Bg. 41—80) 379
Drucker, Carl, s. Paul Walden

Eggert, John und Lothar Hock, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung, 2. Aufl 157
Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate 866
Ephraim, Erik, s. Walden-Drucker
Eucken, A., Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Bd. 19, Heft 7, Serie A und B: Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik von E. Berl und L. Ranis 523

Fajans, K. und J. Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum 939
Faraday Society, Homogeneous Catalysis 869
Faust, O., Kunstseide. 2. und 3. Aufl. 867
Feldhaus, M. und Gilbert Feldhaus, Tage der Technik 59
Freundlich, H., Fortschritte der Kolloidchemie 213
Frost, W., s. H. Staudinger

Gmelin (herausgegeb. v. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft), Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.
8. Aufl. System Nr. 21: Natrium 157
8. Aufl. System Nr. 59: Eisen 810

Haas, A., Materiewellen und Quantenmechanik 2. Aufl. 155
Hatschek, Emil, Die Viskosität der Flüssigkeiten 868
Hilditch, T. P., Catalytic Processes in applied Chemistry 380
Hoch, Lothar, s. John Eggert

Jander, G. und O. Pfundt, Die visuelle Leitfähigkeitstitration und ihre praktischen Anwendungen, Bd. 26: von „Die chemische Analyse", herausgegeben von B. M. Margosches 808
Jellinek, K., Lehrbuch der Pysikalischen Chemie, 2. Aufl., 1. u. 2. Band 378

Kausch, Oscar, Der Schwefelkohlenstoff 462
Kistiakowsky, G. B., Photochemical Processes 379
Köhler, A., Academicus, 7. Ausg. 807
Kohlrausch, K W. F., s. Wien-Harms-Lenz

Ladenburg, R., s. Wien-Harms-Lenz
Laue, M. v., s. Ostwalds Klassiker
— s. Wien-Harms-Lenz
Lenard, Philipp, Große Naturforscher 807
Lenz, H., s. Wien-Harms
Liesegang, Raph. Ed., Kolloidchemie, Bd. II 806
Liesegang, Raph., s. Hans Pfeiffer
Lummer, O., s. Ostwalds Klassiker

Mantell, C. C., Industrial Carbon 806
Marcus, Alfred, Die großen Chemiekonzerne 156
Margosches, B. M., s. Jander u. Pfundt
Mayer, A. W., Chemisches Fachwörterbuch, 1. Band: Deutsch-Französisch-Englisch 523
Metallwirtschaft 213
Müller, Emil, Chemie und Patentrecht 156

Oppenheimer-Pincussen, Methodik der Fermente, Lfg. 3 bis 5 157
Oseen, E. W., Die anisotropen Flüssigkeiten 809
Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften. Nr. 228. Das Wiensche Verschiebungsgesetz von W. Wien. Die Verwirklichung des schwarzen Körpers von W. Wien und O. Lummer. Herausgegeb. von M. v. Laue 810

Page, Leigh, Introduction to Theoretical Physics 522
Pauling, H., Elektrische Luftverbrennung 868
Peters, Franz, s. O. Dammer
Pfeiffer, Hans, Elektrizität und Eiweiße, insbesondere des Zellplasmas. Bd. 21 der wissenschaftl. Forschungsberichte. Naturw. Reihe von Raph. Ed. Liesegang 809
Pfundt, O., s. G. Jander
Pincussen s. Oppenheimer
Plotnikow, J., Photochemische Versuchstechnik 2. Aufl. 808

Ranis, L., s. A. Eucken
Rassow, B., s. Leopold Singer

Schaefer, Clemens, Briefwechsel zwischen Carl Friedrich Gauß und Christian Ludwig Gerling 463
Schmidt, Julius, Jahrbuch der organischen Chemie, XIII. Jahrg. 870
Schulz, E. H., s. H. Buchholtz
Schulz, Hans, s. Wien-Harms-Lenz
Seidell, Atherton, Solubilities of inorganic Compounds 870
Singer, Leopold, Anorganische und organische Entfärbungsmittel Techn. Fortschrittsber. Bd. XX, herausgegeb. v. B. Rassow 870
Sommerfeld, A., Atombau und Spektrallinien 522
Staudinger, H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 2. Aufl. unter Mitarbeit von W. Frost 868

Digitized by Google

Sulfrian, Albert, Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre 57
Swietoslawski, W., s. Walden-Drucker

Tables Annuelles des Constantes et Données Numeriques. Bd. IV 939
Timoshenko, S., Vibration Problems in Engineering 939

Ullmann, Fritz, Enzyklopädie der technischen Chemie. 2. Aufl., 2. Bd.: Auslaugapparate-Calciumcarbid 101
2. Aufl., 3. Bd.: Calciumcyanamid-Druckerei 867
United States Public Health Service s. Mansfield Clark

Valensi, Gabriel, Thèses 213
Verein Deutscher Chemiker, Fachgr. f. Brennstoff- und Mineralölchemie. I. Bd.: Von den Kohlen und den Mineralölen 810

Waeser-Dierbach, Der Betriebschemiker. 4. Aufl. 940
Walden, Paul und Carl Drucker, Handbuch der allgemeinen Chemie. Bd. II: Chemische Valenz- und Bindungslehre, von Fritz Ephraim 57; Bd. III: Thermochemie von W. Swietoslawski 100
Warburg, E., s. Wien-Harms-Lenz
Werk, Paul, Die Bildtelegraphie 376
Wien, W., s. Ostwalds Klassiker
— und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 23, 1: Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Von P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek 102; Bd. 23, 2: Phosphoreszenz und Fluoreszenz, 2. Teil. Von P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek 102; Bd. 13, 2. Teil: Physik der Glühelektroden von W. Schottky und H. Rothe. Herstellung der Glühelektroden v. H. Simon. Technische Elektronenröhren und ihre Verwendung v. H. Rothe 103
Wien, W., F. Harms und H. Lenz, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 15: Radioaktivität v. K. W. F. Kohlrausch 809; Bd. 18: Wellenoptik und Polarisation von K. F. Bottlinger, R. Ladenburg, M. v. Laue, Hans Schulz. Photochemie von E. Warburg 868
Willstätter, Richard, Untersuchungen über Enzyme, 2 Bände 156
Wirtschaftshilfe der Deutschen Studentenschaft. Wohin; ein Ratgeber zur Berufswahl der Abiturienten 938
Wüst, J., s. K. Fajans

Digitized by Google

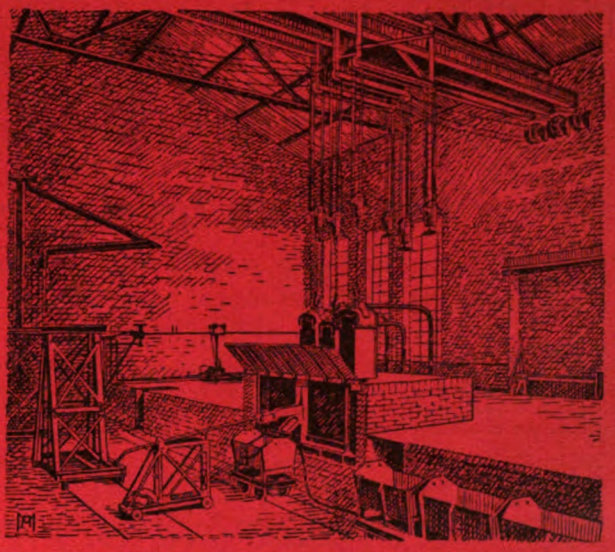
ELEKTRO-ÖFEN

gewährleisten wirtschaftliches Arbeiten. Auf Grund langjähriger Erfahrungen bauen wir vollständige Anlagen für alle Zwecke des Eisen-, Metall- und Hüttenbetriebes sowie für chemische Zwecke, insbesondere zur Herstellung von

Kalzium-Karbid,
Elektroschmelzzement
(Bauxitzement),
Kunstkorund usw.

Wir verweisen besonders auf unsere Hoch- und Niederfrequenz-Ofenanlagen zum Schmelzen von Metallen, Metall-Legierungen und chemischen Produkten.

Kostenlose Auskunft auf Wunsch!



SIEMENS & HALSKE A.-G.
Wernerwerk, Abteilung für Elektrochemie, Berlin-Siemensstadt
(El. 007)

PLATIN

Platin in jeder Form und für alle Zwecke sowie Platinlegierungen in allererster Qualität. / **Blech-Draht und Drahtnetz** aus reinem Platin und Platiniridium für elektrochemische Zwecke.

W.C. Heraeus G.M.B.H. Hanau

ÄLTESTE UND GRÖSSTE PLATINSCHMELZE DEUTSCHLANDS

Digitized by Google

Ein vortreffliches Geschenkwerk

Dr. Günther Bugge

Das Buch der großen Chemiker

In zwei Bänden

Band I: Von Zosimos bis Schönbein

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Gelehrter

1929. 508 Seiten gr. 8° mit 62 Abbildungen auf Tafeln und im Text

Preis M. 21.—, in Ganzleinen gebunden M. 24.— (postfrei)

In dem vorliegenden ersten Band haben unsere erfahrensten Forscher auf dem Gebiet der Geschichte der Chemie das Wirken und Schaffen von sechsunddreißig hervorragenden Alchimisten und Chemikern, anfangend vom Altertum bis zum ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, lebensvoll geschildert. Überall treten uns die großen Männer in plastischer Darstellung entgegen, und wir erkennen mit Erstaunen, was diese Forscher schon alles gewußt und gekonnt haben. *Zeitschr. f. angewandte Chemie*

Mitarbeiter: Prof. Dr. Max Bergmann / Prof. Max Bloch / Geh. Bergrat Prof. Dr. Otto Brunck / Dr. Günther Bugge / Dr. Ernst Darmstaedter / Dr. Eduard Färber / Dipl.-Ing. Felix Fritz / Dr.-Ing. Otto Fuchs / Prof. Dr. Hermann Großmann / Prof. Dr. Ferdinand Henrich / Dr. Otto Johannsen / Prof. Adolf Kistner / Prof. Dr. Richard Koch / Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. Bernhard Lepsius / Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Georg Lockemann / Geh. Hofrat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. Wilhelm Ostwald / Prof. Dr. Wilhelm Palmaer / Prof. Dr. Julius Ruska / Prof. Dr. H. G. Söderbaum / Dr. Max Speter / Prof. Dr. Franz Strunz / Prof. Dr. B. Lino Vanzetti / Wirklicher Staatsrat Prof. Dr., Dr. chem. Paul Walden / Prof. Rudolf Winderlich.

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., CORNELIUSSTRASSE 3, BERLIN W 10

Auch in der Chemie ist man jetzt der Kontinuität menschlicher Geistesarbeit sich bewußt: die gegenwärtige Generation blickt nicht mehr mit verächtlicher Geringschätzung auf die Arbeit der Vorgänger; weit davon entfernt sich selbst für unfehlbar zu halten, weiß sie, daß es zu jeder Zeit der Zukunft vorbehalten bleibt, das Werk der Generationen weiter zu führen.
Kekulé 1877

Zur Jahrhundertfeier von AUGUST KEKULÉS Geburtstag ist erschienen:

August Kekulé

von

Richard Anschütz

In 2 Bänden, 1708 Seiten. Lex.-8°, gebunden in Ganzleinen. Preis M. 1.20.— (postfrei)

Band I: Leben und Wirken, 732 Seiten mit Titelbild, 119 Abbildungen im Text und auf 20 Tafeln und 1 Faksimile

Band II: Abhandlungen, Berichte, Kritiken, Artikel, Reden. 976 Seiten mit 5 Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln

4 seitiger Prospekt mit Bild auf Verlangen kostenlos

Dringt man in die Werke Kekulés ein, so empfängt man von ihm den Eindruck eines überragenden Geistes, bei dem sich unerschöpflicher Ideenreichtum mit durchdringendem kritischen Verstand in seltenstem Maße paart. Das sind die Eigenschaften, die Kekulé zum Reformator der organischen Chemie werden ließen und einer großen Epoche in der Entwicklungsgeschichte dieser Wissenschaft für immer seinen Namen aufprägen.

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., CORNELIUSSTRASSE 3, BERLIN W 10

Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin Nr. 15275

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 02642 1399

MAY 1939

LIBRARY

DOES NOT CIRCULATE

Digitized by Google